

شیمی

سال چهارم

آموزش متوسطهٔ عمومی

علوم تجربی - ریاضی و فیزیک

۲۸۹

بسم الله الرحمن الرحیم

شیمی

سال چهارم

آموزش متوسطه عمومی

علوم تجربی - ریاضی و فیزیک

۱۳۶۰

پدیدآورندگان

مؤلفان ● علی سیدی ● مرتضی خلخالی ● کرامت‌الله مهربان

کارشناس سازمان کتابهای درسی علی‌اکبر نوروزی

چاپ از چاپخانهٔ فراهانی

سخنی چند با همکاران گرامی

مقدمه‌ای بر هدفها و روشها

دگرگونیهای عظیمی که در بیست سال اخیر در کیفیت آموزش و پرورش جهان روی داده است ، بازتابی است از نیازهای روزافزون و متغیر جوامع امروزی . گسترش تکنولوژی درکلیهٔ زمینه‌ها از یك سو و تغییرات پی در پی در شیوه های زندگی و روابط انسانی از سوی دیگر ، مسائل فراوانی را به بار آورده است . درچنین شرایطی برنامه‌ها وروشهای آموزش سنتی یارای پاسخگویی به نیازها را نداشته واز همگامی با تحولات شگرف زندگی امروز باز می‌ماند.

در نیم قرن گذشته ، رشد عظیم دانستنیها (پدیده‌ای که به انفجار دانش معروف شده است)، باعث افزایش روز افزون حجم برنامه‌ها وکتابهای درسی می‌شد و بیش از پیش مقامات آموزشی ، معلمان ودانش‌آموزان را تحت فشار قرار می‌داد. تلاش عظیم دانشمندان ، محققان ، روان‌شناسان و معلمان به این نتیجه رسید که تنها راه حل این مسائل ، باز شناختن نیازها ، هدفها ، روشها و کاربرد مفاهیم جدید یادگیری است .

با کنار گذاشتن مفهوم قدیم یادگیری کـه بیشتر روی انتقال دادن انبوه معلومات به مغز دانش‌آموزان تأکید می‌کرد و با توجه به مفاهیم جدید (یادگیریهای رفتاری) در راه حل مسائل فردی وملی درآموزش وپرورش گامهای بلندی برداشته شد. هم‌اکنون میزان یادگیری هرفرد را در توانایی و مهارت او در به‌کار بستن دانستنیها و اصول علمی هنگام قرار گرفتن در موقعیتهای جدید و برخورد با شرایط متغیر زندگی علمی و اجتماعی می‌دانند . با این ترتیب روش قدیمی وسنتی‌عرضه‌کردن واقعیتهای علمی (Scientific Facts) فراوان درکتابها وانتقال دادن فرمایشی ویك‌طرفهٔ آنها به وسیلهٔ معلم وبالاخره به خاطرسپردن موقت آنها توسط دانش‌آموز وپس‌دادن آنها به هنگام امتحان مورد نظر نیست زیرا عملا ارزش قابل توجهی نداشته وتغییر مؤثری در رفتار او از لحاظ طرز تفکر ، کسب مهارتها و پرورش نگرشهـا و معیارهای مطلوب علمی و اجتمـاعی به وجود نمی‌آورد.

طراحان برنامهٔ جدید شیمی طی سه سال تلاش و تحقیق گستردهٔ خود در دفتر تحقیقات و برنامه ریزی درسی وزارت آموزش وپرورش و آگاهی از تلاشها ، کامیابیها و ناکامیهای بسیاری ازکشورهای جهان در امر آموزش علوم ، همچنین مطالعهٔ انتشارات و توصیه‌های مجمع کشورهای

اروپایی (OECD) دربارهٔ آموزش شیمی دبیرستانی و طرحهای آموزش علوم وابسته به انجمن معلمان علوم امریکا (NSF, NSTA) ، انجمنهای معلمان علوم وطراحان برنامه‌های نافیلد و (Schools Council) انگلستان ، انتشارات مربوط به آموزش شیمی در کشور اتحاد جماهیر شوروی و بالاخره توصیهٔ سازمان یونسکو و گزارشهای آن دربارهٔ تلاشهای کشورهای درحال رشد وبرنامه ریزیهای جدید آنها از جمله در افریقا و آسیا بهاین نتیجه رسیده‌اند که کلیهٔ کشورهای جهان پیشرفته و در حال پیشرفت در راه پاسخگویی به نیازهای علمی و اجتماعی خود مسیر سنتی وتوصیفی آموزش شیمی را کنار گذاشتند .

با دوری جستن ازبیان توصیفی واقعیتهای علمی فراوان مربوط به تك تك عناصر وحل‌مسائل عددی و وقت‌گیر متعدد که در چهار چوب نوعی شیمی تجزیهٔ قدیمی استوار می‌باشد و مصداق واقعی درآزمایشگاه دبیرستانی دانش‌آموز یا کارگاه شغلی وحرفه‌ای‌آیندهٔ او ندارد ، تحول‌بزرگی درجهت پرورش دید علمی وتفکر منطقی همچنین‌کسب مهارت در تجزیه و تحلیل یافته‌های محیطی و مشاهدات گوناگون ، انجام دادن پیشگوییها و داوریهای صحیح و بالاخره فراگیری راه ورسم یادگیری و معلومات سازی به وجود آمده است .

طراحان برنامه و مؤلفان کتابهای شیمی با توجه به مسائل اجرایی و کلاسهای پر جمعیت فعلی در ایران همچنین درنظر گرفتن آرزوها و طرحهای توسعهٔ آینده و بالاخره کمك‌گرفتن از نیروی فکری دانش آموزان که همواره علاقه‌مند به درك علتها و درگیری شخصی در تعبیر و تفسیر رویدادها و انجام‌دادن داوریها می‌باشند، درصدد برآمدندکه طرحی جهت تنظیم یك دورهٔ آموزش شیمی عمومی برای رشته‌های ریاضی ، فیزیك و علوم تجربی تنظیم کنند . بدیهی است که چنین طرحی نمی‌تواند ترجمه یا اقتباس مستقیم ازیك طرح خارجی‌که برای شرایط دیگری تنظیم شده است ، باشد. هم‌اکنون طرحهای جدید آموزش علوم درجهان پیشرفته‌که براساس نیازها ، هدفها و با تکیه بر روشهای نوین آموزش علوم تنظیم شده‌اند ، یادگیرنده را محور فعالیتهای آموزشی قرار داده وبرکسب مهارتها توسط خود دانش‌آموز تأکید می‌کنند .

بدیهی است که علاوه‌برتفاوتهای فرهنگی، نسبت دانش‌آموزان به معلم درکلاسهای پرجمعیت فعلی ایران وکمبود فضای کافی برای فعالیت عملی متناسب همهٔ دانش‌آموزان ، ازجمله عوامل‌مهمی است‌که مانع استفادهٔ مستقیم ازیك طرح پیشرفتهٔ خارجی می‌باشد . با توجه به چنین شرایطی و با آرزوی ایجاد تحول در امر آموزش و پرورش فرزندان خود ، مقدمات تنظیم یك طرح ایرانی فراهم‌گردیده‌که درحال حاضر، به صورت یك دورهٔ شیمی عمومی برای چهار سال متوسطه ارائه شده و متعاقب برنامهٔ شیمی سال اول متوسطه می‌باشد . امید است این‌کتابها هر ساله با همکاری دبیران گرامی ، تجدید نظر شوند و در آینده کتابهای راهنمای معلم ، نشریات جنبی ، نمونهٔ پرسشهای هدف‌دار و نرم‌افزارهای‌آموزشی مربوط به‌آنها نیز به تدریج تنظیم و منتشر شود .

برخی از ویژگیهای کتاب جدید شیمی و روشهای آن

علاوه بر هدفها و روشهای کلی مورد بحث که همواره در مد نظر بوده است ، نکات زیر نیز در تنظیم این کتاب رعایت شده است :

۱ـ فلسفه و خط‌مشی اساسی کتاب براساس پرورش فکر ، تحقیق دربارهٔ علتها و عدم ارائهٔ فرمایشی و بدون دلیل بسیاری ازمفاهیم و واقعیتهای علمی استوار شده است .

۲ـ بیان هرمطلبی با مقدمه‌ای شروع می‌شود کـه در آن مسئله یا معمایی مطرح می‌شود و یا این‌که اهمیت فراگیری مطلب عنوان می‌گردد ، تا ضمن تحریك حس کنجکاوی دانش‌آموز ، او را به مطالعه و جستجوی پاسخ وتفسیر مناسب علاقه‌مند نماید.

۳ـ دانستنیها ومهارتهای مورد نیاز برای فراگیری هرمطلب جدید پیش از آغاز آن‌فراهم گردیده است . به همین دلیل در فصل اول این کتاب مروری بر پیوندهای شیمیایی شده است تا ضمن یادآور شدن فراگیریهای قبلی دانش آموزان در این زمینه‌ها ، آمادگی ذهنی بیشتری برای ربط دادن خواص مواد با ساختمان آنها فراهم گردد و در هر مورد امکان پیشگویی برخی خواص میسر شود .

۴ـ در این کتاب نیز ، از انرژی یونیزاسیون عناصر به عنوان کلید راهنمای آسان برای کشف ساختمان اتم وپیشگوئی برخی رفتار عناصر استفاده شده است . همان‌طورکه درمقدمه کتابهای دوم و سوم گفته شد تحقیقات سازمانهای برنامه ریزی شیمی در سطح جهانی نشان می‌دهد که دانش‌آموز دبیرستانی از راه بررسی مجموعهٔ اعداد انرژی یونیزاسیون ومقایسهٔ آنها خیلی‌آسانتر از راه بررسی طیف عناصر و درگیری با مفاهیم مشکل‌تر فیزیکی‌واعداد کوانتایی به پیچیدگیهای ساختمان اتم می‌رسد. اضافه‌براین، بامراجعه‌به اعداد انرژی‌یونیزاسیون هریك ازگروههای‌عناصر می‌توان پیشگوییهای فراوانی دربارهٔ خواص تناوبی آنها انجام داد و بدین‌سان راه رهایی از حفظ کردن بسیاری از واقعیتهای علمی خسته‌کننده تأمین می‌گردد.

۵ ـ به علت‌کمبود امکانات آزمایشگاهی ، تا سرحد امکان ازمشاهدات و مثالهای روزمرهٔ زندگی که دانش‌آموز با آنها آشنائی دارد ، استفاده شده است .

۶ـ درتنظیم آزمایشها ، تلاش فراوانی به عمل آمده که خیلی ساده باشند و با وسایل اولیهٔ ارزان قیمت ، قـابل اجرا باشند . دانش آموزان در بسیاری از موارد ، بـا تدارك ساده‌ای ، می‌توانند برخی آزمایشها را درمنزل نیز انجام دهند.

۷ـ تعدادکلی مفاهیم با توجه به حجم کتاب ، زیاد نبوده ودرعوض فرصتهای فراوانی برای کاربرد مفاهیم و آموختنی‌های قبلی برای رسیدن به معلومات جدید ارائه شده است . بدیهی است که دوری جستن از ارائه مفاهیم مجرا و سعی در استفاده دائم از مفاهیم قبلی ، کمك شایانی به فراگیری مطالب جدید وکسب مهارتهای ذهنی‌وهمچنین به خاطرسپردن اصول‌اساسی آنها می‌نماید.

اختصاص دادن ۴ ساعت درس هفتگی برای بررسیهای کلاسی و یك ساعت دیگر جهت فعالیتهای عملی و آزمایشگاهی فرصت کافی برای رسیدن به آموختنیهای فوق را فراهم می‌نماید.

۸ــ ازمهمترین نکات دیگر مورد توجه، درگیر شدن دانش‌آموز با مسائل ومعماهای زیادی است که خود با استفاده از نیروی فکری و مراجعه به چند جدول یا مقایسه چند خاصیت فیزیکی وشیمیایی وپیروی از روش علمی به آسانی آنها را حل کرده ودر این راه اعتماد به نفس و ارزش بیشتری برای تواناییهای خود پیدا می کند.

۹ــ منظور از گنجانیدن چند نمونه ساده از مکانیسم واکنشهای آلی، کسب آگاهی بیشتر از واقعیت واکنش شیمیائی وآشنا نمودن دانش‌آموزان با مفهوم کلی مکانیسم واکنش بوده و هدف، بررسی انواع مکانیسمها نمی‌باشد.

۱۰ــ پرسشهای فراوانی که برای هریك ازمباحث و فصلها ترتیب داده شده درسطحی بالاتر از حافظه وبه خاطر سپردن مطالب می‌باشد. اغلب پرسشها هدفهای یادگیری بالاتری را درسطح درك و فهم، کاربرد مفاهیم و روشها، تجزیه و تحلیل داده‌ها، فرضیه سازی و یا خلاقیت، تعقیب می‌نمایند.

۱۱ــ درتشریح مطالب، حتی‌الامکان سعی شده که کتاب به صورت خودآموز درآید وبسیاری از بررسیها داستان‌وار وبه صورت بحث و گفتگوی زنده با دانش‌آموزان باشد. بدین ترتیب دبیران محترم نیازی به‌جزوه گفتن پیدا نمی‌کنند وفرصت کافی برای بررسیهای کلی وفعالیتهای عملی به‌دست می‌آورند.

۱۲ــ در هرمورد، کوشش به عمل آمده تا از مثالهای گوناگون صنایع ملی استفاده شود و مثالهایی از ارتباط با زندگی انسانی ارائه گردد.

۱۳ــ طرح کلی برنامهٔ چهارسالهٔ شیمی نظام جدید متوسطه بدین‌صورت است که شیمی سال اول شامل یك دوره شناخت سادهٔ مواد، مفاهیم اولیهٔ شیمی وفرمول نویسی می‌باشد.

در شیمی سالهای دوم و سوم، یك دوره مفاهیم اساسی شیمی که در جهت درك علتها، انجام دادن پیشگوئیها وپرورش مهارتهاست، مورد بررسی قرار می گیرد. بدیهی است که این بررسیها همراه با آزمایش، مشاهده و شناخت بیشتر برخی مواد شیمیایی است.

برنامه شیمی سال چهارم شامل کاربرد مفاهیم قبلی در انجام دادن برخی بررسی های کلی درباره ترکیبهای معدنی وآلی‌می‌باشد. این بررسی‌ها هرگزدرجهت آموزش یك دوره شیمی توصیفی به سبك سنتی ومطالعه انواع ترکیبات معدنی وآلی نبوده بلکه بیشتر، آموختن برخی اصول کلی با استفاده از مثالهایی درشیمی معدنی یا آلی می‌باشد.

۱۴ــ برای تأمین انگیزش بیشتر و جلب همکاری فکری دانش‌آموز در فرآیند یادگیری، روش قدیمی معرفی مستقیم یك مفهوم از راه تعریف وتوضیح مقدماتی و سپس استشهاد به آزمایش

یا مثال، کنار گذاشته شده و از روش «ازمشاهده تا مفهوم» استفاده شده است. برای اجرای این روش، راههای گوناگونی پیشنهاد شده است که برخی یا همهٔ آنها برای رسیدن به هریك از مفاهیم به‌کار گرفته می‌شوند. یادآور شدن مشاهده‌های گوناگون دانش‌آموز از پدیده‌های روزمرهٔ زندگی و همچنین مشاهدهٔ مستقیم از آزمایشهای ساده‌ای که مطابق دستورالعمل کتاب در آزمایشگاه انجام می‌گیرد ، مشاهدهٔ آزمایشهای نمایشی ساده‌ای که بوسیلهٔ دبیر در کلاس انجام می‌گیرد و بالاخره مشاهدهٔ گزارش آزمایش یا جدولها وشکلهائی که در کتاب آمده است، همگی راههای گوناگونی هستند که دانش‌آموز را با صحنه یا مسئله‌ای روبه‌رو می‌کنند واو را برای تعبیر وتفسیر آن وکشف نظامها تشویق می‌نمایند.

۱۵ـ ازآنجاکه قسمت اعظم تجزیه‌های کمی وتعیین نوع عوامل و فرمول ساختمانی مواد آلی در حال حاضر به‌کمك روشهای طیف سنجی ودستگاهی جدید انجام گرفته واز روشهای وقت‌گیروقدیمی چندان استفاده نمی‌شود، از این رو، ازحل بسیاری تمرین‌ها ومسائل شیمی فراوانی که به روش قدیم معمول بوده وسهم مهمی ازفعالیتهای آموزش دبیرستانی را به‌خود می‌گرفت ، صرفنظر شده است. بدین‌ترتیب فرصت بیشتری جهت آموزش علمی وعمیق‌تر مطالب گوناگون برنامه جدید فراهم گردیده است.

مقدمه برای دانش‌آموزان عزیز

برنامهٔ شیمی امسال شما شامل مجموعهٔ جالبی از دانستنیها، مفاهیم واصول شیمیایی همچنین روشهای رسیدن به آنها می‌باشد. با بررسی این برنامه مهارتهای زیادی درباره چگونگی استفاده از مشاهده‌های روزمره و آزمایشهای ساده برای رسیدن به مفاهیم مهم شیمی به دست می‌آورید. با اصول مشاهدهٔ علمی وثبت و بررسی نتایج آنها آشنا می‌شوید . به روش مقایسهٔ یافته‌ها و کشف نظامها یا پیشنهاد فرضیه‌ها آگاهی می‌یابید وبالاخره به لزوم امتحان فرضیه‌ها و چگونگی داوری وتشخیص فرضیه‌های صحیح از غلط یا خوب از بد پی می‌برید.

برای رسیدن به مفاهیم این برنامه راه و رسم دانشمندان را طی می‌کنید و فرصتهایی جهت و [illegible] منطقی مطرح شده پیدا خواهیدکرد. با بررسی ارتباط شیمی ومفاهیم‌آن با زندگی روزمره و [illegible] ملی به اهمیت دانستنیهای این علم وروشهای آن در زندگی خود پی می‌برید.

امیداست‌گام نهادن دراین راه همراه با پرورش ارزشها وکسب معیارهای انسانی‌ونگرشهای مطلوبتری نسبت به محیط زیست وزندگی باشد. لذت وپاداشی راکه از راه تحقیق واستدلال‌شخصی وکشف نظامها و انجام پیشگوییهای علمی به دست می‌آورید ، هم شما را ازقید به خاطر سپردن بسیاری‌ازواقعیتهای علمی‌رها می‌سازد وهم اعتماد به‌نفس‌واعتقادبه توانائیهای فردی شما رامی‌افزاید ومشوق خوبی‌برای بررسی‌کامل وعمیق این‌درس وبه‌کار بستن روشهای علمی آن در زندگی‌می‌باشد. دراین بررسیها پی‌خواهید برد که دانش هرشخصی به‌مقدار دانستنیها ومحفوظات او بستگی نداشته بلکه به مهارت اودر به‌کاربستن‌دانستنیها هنگام نیاز وبرخورد با مسائل علمی وزندگی‌مربوط است.

با توجه به اصل محدودیت در قلمرو فرضیه‌های علمی و وجود استثناها در نظامهای علمی ، پی خواهید برد که امکانات انسانی در پاسخ دادن به‌کلیهٔ پرسشها محدود بوده و همواره نیازمند به تحقیق ، مطالعه وانجام دادن تعبیر و تفسیرها وپیشنهاد فرضیه‌های تازه‌ای است.

بدیهی است‌که انتظار شما از دبیرخود دراین راه علمی، درحد یك دایرةالمعارف وتحویل‌دهندهٔ دائمی معلومات‌نخواهد بودبلکه بیشتر متوجه‌کسب راهنمایی ، آموختن چگونگی یادگیری ونحوهٔ استفاده ازمشاهده‌ها ، جدولها ومنابع گوناگون برای رسیدن به مفاهیم جدید خواهد شد.

بخش اول

فصل اول

پیوندهای شیمیایی و برخی خواص مواد

می‌دانید که الکترونهای یك اتم مجزا فقط تحت تأثیر نیروهای جاذبه و دافعه هسته و سایر الکترونهای آن اتم می‌باشند ولی هرگاه دو اتم به یکدیگر نزدیك شوند ، نیروهای گوناگون جاذبه ودافعه میان آنها برقرار می‌گردد. برخی از این‌نیروها درصدد هستندکه دو اتم‌را به‌یکدیگر نزدیکتر کنند. برخی نیز اثر عکس دارند.

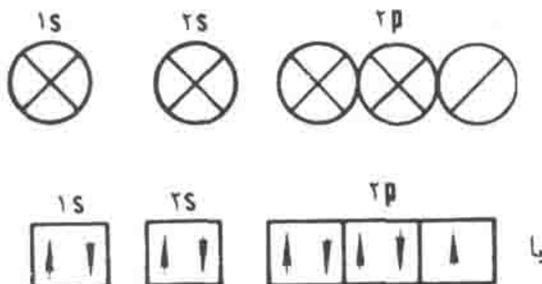
پرسش : نیروهای دافعه و جاذبه‌ای که هنگام نزدیك شدن دو اتم پدید می‌آیندکدامند ؟

هرگاه نیروهای جاذبه در مجموع برنیروهای دافعه غلبه کنند ، پیوند شیمیائی پدیدمی‌آید. چون خواص ترکیبات معدنی و آلی ارتباط زیادی با نوع پیوند میان اتمهای تشکیل دهنده آنها دارد از این‌رو به جاست که مرور سریعی برانواع پیوندها بکنیم.

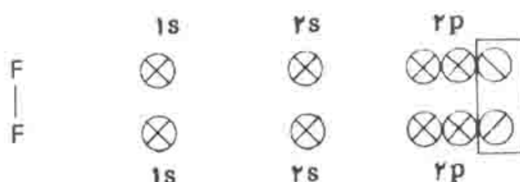
پیوند کووالانسی (COVALENT BONDING)

مثال ساده این نوع پیوند را می‌توان در مولکول H_2 یا F_2 یافت.

فرمول الکترونی فلوئور $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ است. همانطوریکه در هریك از دو شکل زیر که برای نمایش‌اربیتالی اتم فلوئوربه‌کار رفته است، مشاهده می‌شود، یك اربیتال نیمه‌پر وجود دارد.



هرگاه دواتم‌فلوئور به یکدیگرنزدیك‌شوند، این امکان پیش می‌آیدکه با اشتراك‌الکترونهای جفت نشده ، اربیتالهای نیمه پر نیز دارای جفت الکترون شوند و به این ترتیب مولکول F_2 به وجود می‌آید. بدیهی است‌که تشکیل پیوند میان اتمهای فلوئور دراینجا نتیجه‌غلبه نیروهای جاذبه برنیروهای دافعه است.

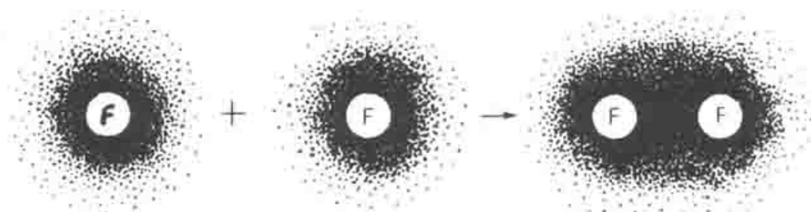




پرسش : چرا نمی‌توان مولکولهایی از فلوئور با فرمول F_3 یا F_4 به دست آورد ؟

شکل زیر هریك از اتمهای فلوئور را به صورت کره‌ای از ابر الکترونی نشان می‌دهد که هسته خود را احاطه کرده است.

این شکل هم‌چنین نشان می‌دهد که پیوند حاصل نتیجه همپوشانی ابرهای دو اتم و افزایش



تراکم آن‌درمنطقه میان دوهسته است. بدیهی است که‌این همپوشانی نتیجه مشارکت الکترونهای جفت نشده p هریك از دو اتم وتشکیل اربیتال جفت شده می‌باشد .

پیدایش مولکول F_2 به این‌صورت باآزاد شدن۳۷کیلوکالری برمول انرژی همراه است.پس می‌توان نتیجه گرفت که آرایش الکترونی جدیدکه در مولکول F_2 حاصل شده است ، به‌علت‌آنکه الکترونها درآن واحد تحت تأثیر جاذبه دو هسته قرار دارند ، از لحاظ انرژی حالت پایدارتری به خود می گیرد .

بررسی جدول انرژی یونیزاسیون نشان می‌دهد که بالاترین مقدار انرژی یونیزاسیون مربوط به گازهای بی‌اثر می‌باشد. بنابراین می‌توان آرایش الکترونی‌آنها را پایدارترین‌دانست. مقایسه آرایش الکترونی اتم فلوئور ($F : 1s^2\ 2s^2\ 2p^5$) با آرایش الکترونی‌گاز بی اثر که نئون می‌باشد ($Ne : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$) ، نشان می‌دهد که هر اتم فلوئور یك الکترون کمتر از نئون دارد. بنابراین فلوئور می‌تواند با اتم دیگری که گنجایش مشابه دارد ، طوری شریك شود که ۶ الکترون برای خود نگاه دارد و الکترون هفتم را با اتم دیگر به مشارکت درآورد و در نتیجه هریك از دو اتم به‌آرایش پایدارتر گاز بی‌اثر می‌رسند. دراینجا چون اتم‌فلوئور یك الکترون در پیوند شرکت داده است ، آنرا یك ظرفیتی می‌دانیم.

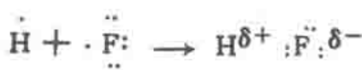
پیوند کووالانسی در HF ـ بررسی چگونگی تشکیل مولکول F_2 نشان می‌دهد که علت‌مهم پیدایش پیوند آن است که جفت الکترون پیوندی‌در آن واحد تحت تأثیرجاذبهٔ هر دو هسته قرارمی گیرند. حال چون هردو اتم تشکیل دهنده مولکول F_2 یکسان بوده و تأثیر نیروی جاذبه آنها بر جفت الکترون مزبور برابر است ، سهم هریك ازآنها برابر ۵۰ درصد الکترونهای پیوندی می‌باشد. ازطرفی چون اغلب مواد شیمیائی ازپیوند یافتن اتمهای گوناگون با الکترونگاتیوی متفاوت به وجود می‌آیند ، انتظار داریم‌که الکترونهای پیوند تا اندازه‌ای به یکی از اتمها نزدیکتر باشد.

به جاست‌که HF را به عنوان مثال انتخاب‌کنیم . می‌دانید که واکنش گازهای ئیدروژن و فلوئور گرمازا می‌باشد.

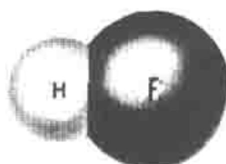


$$H_2 + F_2 \longrightarrow 2HF + 135^{1}\ kcal$$

بنابراین می‌توان گفت که مولکولهای‌فلوئورید ئیدروژن حاصل‌از مولکولهای مجزای F_2 و H_2 پایدارتر است . نمایش نقطه‌ای الکترون و ابر الکترونی پیوند در فلوئورید ئیدروژن ، همچنین مدل ساده این مولکول به قرار زیر است:



$$\dot{H} + \cdot\ddot{\underset{..}{F}}: \longrightarrow H^{\delta+}\ :\ddot{\underset{..}{F}}:^{\delta-}$$



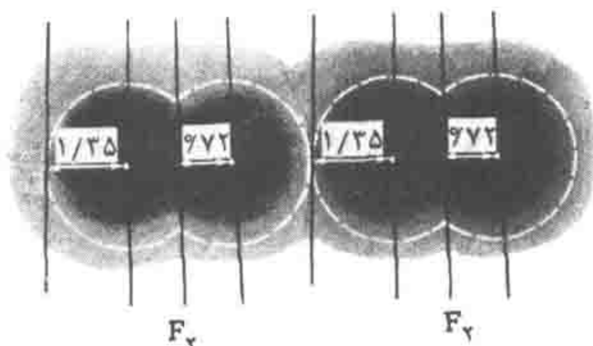
چنین پیوندی را نیز کووالانسی می‌دانیم. اشتراك دو الکترون یا همپوشانی ابر الکترونی اربیتال نیمه پر 1s مربوط به ئیدروژن با اربیتال نیمه پر 2p مربوط به فلوئور نشان می‌دهدکه اربیتالهای خارجی‌ترین سطح انرژی مربوط به هردو اتم پر شده و هریك از آنها به آرایش یك گازبی اثررسیده‌است. زیادبودن الکترونگاتیوی فلوئور (F=۴) نسبت به‌ئیدروژن (H=۲/۱)، می‌رساند که اتم فلوئور الکترونها را با نیروی بیشتری به سمت خود می کشد. درنتیجه می‌توان گفت‌که الکترونهای پیوند فلوئورید ئیدروژن با شدت بیشتری جذب اتم فلوئور می‌شوند و این اتم قطب منفی مولکول را به وجود می‌آورد . علامت دلتای منفی $(\delta-)$ که در فرمول‌آمده است نیز نشانهٔ جزئی بار الکتریکی منفی است‌که در قطب منفی مولکول وجود دارد .

بدیهی است‌که سرئیدروژنی مولکول نیزدارای جزئی بارالکتریکی مثبت $(\delta+)$ خواهد بود.

۱ــ گرمای تشکیل یك‌مولکول HF برابربا $67/5 = \frac{135}{2}$ کیلو کالری است که آنرا گرمای مولی می‌نامند.

طول پیوند : در مولکول فلوئور دیده شد که جفت الکترون پیوند دهنده دو اتم F همزمان بـه وسیله دو هسته‌ای که بـار مثبت دارند جذب می‌شود . مقدار این نیرو بـه اندازه‌ایست که بر نیروهای دافعه موجود میان دو هسته همچنین نیروهای دافعه موجود میان الکترونها غلبه می‌کند . بدیهی است هرچه فاصله میان دوهسته کمتر شود برمیزان نیروی دافعه میان آنها افزوده می‌گردد تا سرانجام به فاصله تعادلی مشخصی می‌رسند. این فاصله را که میان دوهسته در مولکول وجوددارد طول پیوند می‌نامند .

فعالیت ـ شکل زیـر نمایش ساده‌ای از مولکول فلوئور است که برخی ابعاد آن با واحد انگستروم قید شده است. با استفاده ازاین شکل به سؤالات زیر پاسخ دهید .



اولاً ـ هرگاه دو اتم فلوئور ترکیب نشوند بلکه فقط با یکدیگر در تماس باشند ، فاصله میان هسته‌های آنها چقدر می‌شود؟ با تشکیل پیوند وپدیدآمدن مولکول F_2 ، فاصله میان دو هسته چقدر می‌شود ؟ این فاصله را چه می‌نامند ؟

ثانیاً ـ علت کوتاه شدن فاصله میان دو هسته اتم فلوئور را در مولکول F_2 توجیه کنید.

انرژی پیوند ـ دیدیم که پیوند یافتن دو اتم فلوئور و تشکیل مولکول F_2 باآزاد شدن ۳۷ کیلوکالری بر مول انرژی همراه است. هرگاه بخواهیم که دو اتم فلوئور پیوند یافته را مجدداً از یکدیگرجدا کنیم به طوریکه هریك از الکترونهای جفت الکترون پیوندی به اتم اولیه برگردد، ناگزیر از صرف ۳۷ کیلوکالری بر مول انرژی هستیم[1].

بنابه تعریف ، مقدار انرژی لازم برای شکستن پیوند میان دواتم دریك مولکول، به طوریکه هریك از دوالکترون پیوندی به‌روی یکی از اتمها منتقل شود ، «انرژی پیوند[2]» نامیده می‌شود
درجدول ضمیمه آخر کتاب انرژی بعضی ازپیوندهای شیمیایی نشان داده شده است

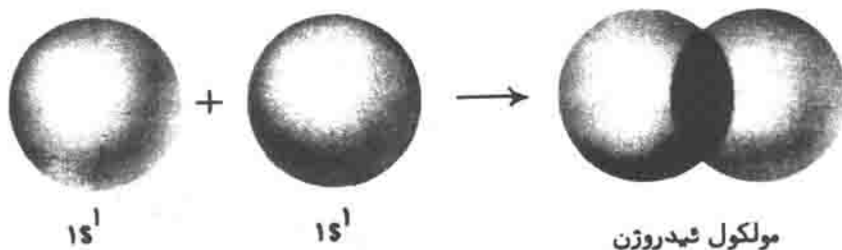
۱ـ مقدار انرژی لازم برای تفکیك دو اتم فلوئور در مولکول F_2 انرژی تفکیك (Dissociation Energy) فلوئور نیز نامیده میشود.

۲ـ گاهی این مقدار انرژی را قدرت پیوند (Bond Strength) نیز می‌نامند .

میزان همپوشانی اربیتالها واثر آن براستحکام پیوند :

می‌دانیم که شکل اربیتال احتمال حضور الکترون را در ناحیه‌ای ازفضا بیان می‌کند. بنابراین با آگاهی ازشکل اربیتالها وچگونگی همپوشانی آنها می‌توان پیشگویی‌هایی درباره خواص پیوند حاصل ازآنها انجام داد .

مجدداً ساده‌ترین‌نوع پیوند راکه میان اتمهای ئیدروژن صورت‌می گیرد مطابق‌شکل‌زیر‌درنظر می گیریم . همانطوریکه گفته شد ، احتمال حضور الکترونهای پیوند دهنده در منطقه میان دوهسته بیشتر است .



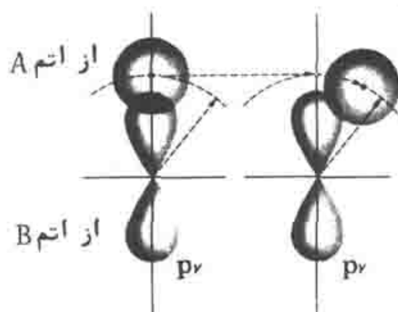
دانشمندان مقدار احتمال حضوررا بطورکمی وبا استفاده ازقوانین فیزیکی و ریاضی‌محاسبه می‌کنند .

آنگاه برای ایجاد تصوربهتر ، آنرا به‌صورت همپوشانی زیاد یاکم اربیتالها نشان می‌دهند . مطابق شکل ، پیوندکووالانسی در ناحیه‌ای میان دواتم ئیدروژن که درآن احتمـال حضور الکترون بیشترمی‌باشد وازهمپوشانی اربیتالهای 1s به‌وجودآمده است ، مجسم می‌شود .

درمثال ساده فوق، چون‌با اربیتالهای s کروی ومتقارن سروکار داریم، همواره یك‌نوع کیفیت ازلحاظ قرارگرفتن اتمها درکناریکدیگرخواهیم داشت وتازمانی‌که فاصله میان دوهسته (طول پیوند) ثابت بماند ، **میزان همپوشانی واستحکام پیوند نیز مشخص وثابت است .**

اگردرتشکیل پیوندکووالانسی اربیتال p شرکت داشته باشد شرایط دیگری مطرح می‌شود، زیرا احتمال‌حضور الکترون p درهمه جهات‌اطراف هسته یکسان نیست. بنابراین میزان همپوشانی اربیتالهاکه درپیوند شرکت می‌کنند مستقیماً تحت‌تأثیرموقعیت وجهت اربیتال p قرارمی گیرد.

شکل زیر نوعی حـالت فرضی ازکووالانسی را میان الکترونهای s و p مطرح می‌سازد .

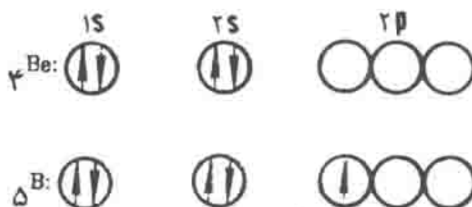


در سمت چپ ، اربیتال s مربوط به اتم A با اربیتال p_y ازاتم B در امتداد محور yها همپوشانی دارد. درسمت راست ، اربیتال s باهمان فاصله با اربیتال p_y در حال همپوشانی است ولی این همپوشانی در امتداد مناسب برای اربیتال p_y نمی‌باشد . بدیهی است که در چنین شرایطی همپوشانی خیلی کمتر است وپیوند پایداری تشکیل نمی گردد .

پیوندکووالانسی وحالتهای برانگیخته اتم

آزمایش نشان می‌دهد که دو عنصر بریلیم و بور که سردسته عناصر گروههای دوم و سوم جدول تناوبی هستند ، ترکیبهای یونی معمولی ندارند . کلرید این دو عنصر درحالت مایع رسانای جریان الکتریسیته نمی‌باشند. با این‌ترتیب درچنین شرایطی انتظار نداریم که‌اتمهای هریك ازاین دوعنصر، الکترونهای سطح خارجی خودرا به‌اتمهای کلر داده ویونهای Be^{2+} و B^{3+} را به وجود آورده‌باشند. به‌طور کلی ویژگیهای کلرید بریلیم $BeCl_2$ وکلرید بور BCl_3 نشان دهنده ساختمان کووالانسی درآنها می‌باشد .

شکل زیر آرایش الکترونی این دوعنصر را نشان می‌دهد :

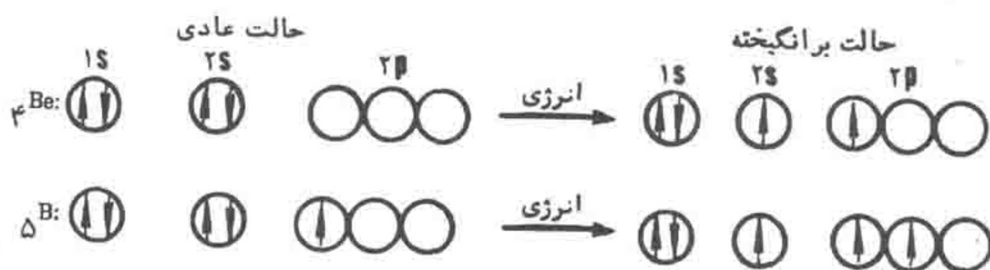


هر گاه درصدد باشیم که پیوندکووالانسی بریلیم و بور را با کلر توضیح دهیم ، دچار اشکال می‌شویم. زیرا Be اربیتال تك الکترونی جهت تشکیل پیوند با اربیتالهای تك‌الکترونی کلر ندارد . B نیز فقط یك اربیتال تك الکترونی دارد .

برای حل این مشکل و توجیه سایرخواص $BeCl_2$ و BCl_3 ، دانشمندان فرضیه « حالت برانگیخته اتم » (Excited State) را پیشنهادکرده‌اند . مطابق این فرضیه یکی از الکترونهای جفت شده اربیتال ۲s در بریلیم باکسب مقداری انرژی برانگیخته می‌شود و به‌یکی ازاربیتالهای خالی ۲p مثلا $2p_x$ منتقل می گردد (ارتقا از تراز انرژی ۲s به تراز انرژی ۲p) . درحالت برانگیخته ، بریلیم دارای دو اربیتال تك الکترونی خواهد بود و به‌کمك آنها می‌تواند با دو اتم یك ظرفیتی مانندکلر، دوپیوند تشکیل دهد .

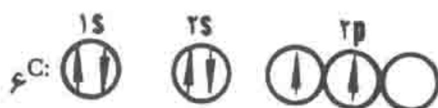
اتم بور نیزباکسب مقداری انرژی به حالت برانگیخته می‌رسدکه درآن یکی از الکترونهای ۲s به‌یکی از اربیتالهای‌خالی ۲p مثلا $2p_y$ منتقل می‌شود. دراین حالت اتم بور دارای سه‌اربیتال تك الکترونی می‌شودکه برای ترکیب با سه اتم یك ظرفیتی وتشکیل سه پیوند آماده می‌باشند.

شکل زیر اتمهای بریلیم و بور را درحالت عادی وحالت برانگیخته نشان می‌دهد :



حالت برانگیخته دراتم‌کربن

می‌دانیم‌که آرایش الکترونی اتم‌کربن چنین است :



چون درحالت عادی ظرفیت هرعنصر به تعداد اربیتالهـای تك الکترونی آن بستگی دارد ، بنابراین به‌نظرمی‌رسد که‌کربن باید دوظرفیتی باشد . اگرچه به‌ندرت ترکیباتی شناخته شده است که‌کربن در آنها دارای ظرفیت ۲ است ، تقریباً کلیه ترکیبهای‌کربن چهارظرفیتی هستند (مانند $CCl_۴$ و $CH_۴$) . برای اینکه‌کربن بتواند چهارظرفیتی باشد یعنی بتواند چهارپیوند تشکیل‌دهد، مطابق فرض‌حالت برانگیخته اتم، یکی از الکترونهای موجود در اربیتال ۲s به‌اندازه‌کافی انرژی می‌گیرد و به اربیتال خالی ۲ p_z منتقل می‌شود. دراین‌حالت برانگیخته، اتم‌کربن مطابق‌آرایش زیر دارای چهار اربیتال تك الکترونی است و می‌تواند به‌کمك‌آنها با چهار اتم یك ظرفیتی دیگر چهار پیوند تشکیل دهد.



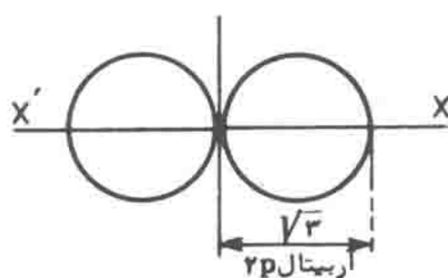
اربیتالهای هیبرید و هیبریداسیون

برای توجیه ماهیت پیوند میان بسیاری اتمها همچنین تفسیر وبیان شکل مولکولی حاصل و خواص تجربی‌آن، دانشمندان مدل یافرضیه ابتکاری مناسبی‌به‌نام « هیبریداسیون اربیتالها » پیشنهاد کرده‌اند . برای رسیدن به‌این مدل به‌جاست‌که مجدداً مثالهای خودرا ازترکیبهای بریلیم ، بور وکربن انتخاب‌کنیم .

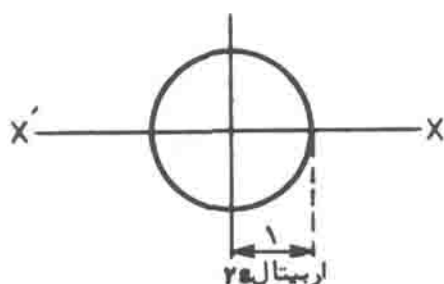
الف ــ هیبریداسیون اربیتالها در مولکول $Be\ Cl_2$ (هیبریداسیون sp) ــ دیدیم که انمهای عنصر بریلیم هنگام نزدیك شدن به انمهای کلر و پیوند یافتن با آنها، ابتدا باکسب مقداری انرژی، آرایش اربیتالی خود راکه درحالت عادی دارند از دست می‌دهند. پیدایش دو اربیتال تك‌الکترونی در این عنصر (یکی در ۲s و دیگری در ۲p) هنگام برانگیخته شدن ، امکان تشکیل دو پیوند Be_Cl را در کلرید بریلیم فراهم می‌نماید .

تحقیق تجربی درباره مولکول $Be\ Cl_2$ نشان می‌دهد که دو پیوند Be_Cl دراین مولکول ازنظراستحکام وطول کاملاً یکسان بوده وهیچگونه تفاوتی‌میان آنها دیده‌نمی‌شود. درصورتیکه به‌خوبی می‌دانیم که الکترونهای پیوندی بریلیم که در تشکیل این دوپیوند شرکت‌کرده‌اند ، یکی ازنوع s و دیگری ازنوع p بوده که ازلحاظ شکل وتراز انرژی بایکدیگرمتفاوت هستند.

به یاد داریدکه قبلا چنین نتیجه گرفتیم که هرقدر دواربیتال هنگام تشکیل پیوند بهتر بتوانند یکدیگر را بپوشانند، پیوند میان‌آنها محکم‌تر خواهد بود. حال شکل اربیتالهای s و p را مجدداً ازنظرمی گذرانیم تابه تفاوت قدرت پوشانندگی‌آنها پی‌ببریم .



قدرت پوشانندگی $\sqrt{3}$



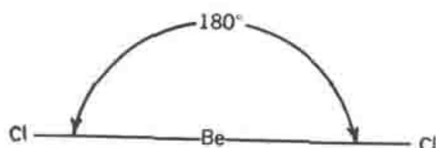
قدرت پوشانندگی ۱

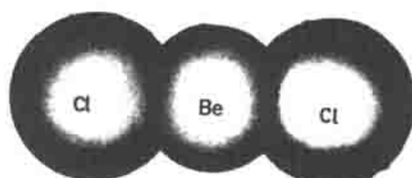
اربیتال s به صورت ابر الکترونی کروی و متقارنی است که دور هسته (مبدأ محور مختصات در شکل) قرار گرفته وقدرت پوشانندگی آن در همه جهات یکسان است. ولی اربیتال p از دو کره تشکیل یافته که درمبدأ مختصات بر یکدیگر مماسند، در نتیجه اثر پوشانندگی «جهت داری» داشته به‌طوریکه این اثر در امتداد محور اربیتال (xx') بیشتر و درامتدادهای دیگر کمتر است. به‌طور کلی به علت آن‌که ابر الکترونی اربیتال ۲p، نسبت به هسته درفاصله دورتری ازاربیتال ۲s گسترده شده است، امکان همپوشانی آن با اربیتال‌های انمهای دیگر بیشتر است . محاسبه نشان می‌دهد که هرگاه قدرت پوشانندگی اربیتال ۲s را برای تشکیل پیوند ، یك فرض کنیم ، قدرت پوشانندگی اربیتال ۲p نسبت به آن $\sqrt{3}$ می‌شود .

حال اگر دواربیتال تك‌الکترونی ۲s و $2p_x$ با اربیتالهای تك الکترونی مربوط به دو اتم کلر همپوشانی کنند و دوپیوند به‌وجودآورند، این دوپیوند ازنظر استحکام یکسان نخواهند بود ولی همانطوریکه گفته شد دوپیوند Be_Cl از هرنظر بهم شباهت دارند وکوچکترین تفاوتی بین آنها

وجود ندارد . به علاوه، زاویه پیوندی Cl ـ Be ـ Cl مطابق شکل زیر ، ۱۸۰ درجه است ، یعنی مولکول کلرید بریلیم یك مولکول خطی است.

هر گاه فرض کنیم که اربیتالهای ۲s و ۲p بتوانند طوری بایکدیگر مخلوط شوند که از اختلاط آنها دو اربیتال جدید به‌وجود آید که ازهر نظر به‌هم شباهت داشته باشند، اشکال بالا یعنی عدم تشابه پیوندهای Be_Cl درکلرید بریلیم ازبین خواهد رفت. بنابراین فرض می کنیم که ازمخلوط شدن یك اربیتال ۲s با یك اربیتال ۲p ، دو اربیتال هیبرید (Hybrid Orbital) به دست می‌آید . آمیخته شدن چند اربیتال اتمی متفاوت وتولید چند اربیتال یکسان ، هیبریداسیون نام دارد. درموردکلرید بریلیم با هیبرید شدن اربیتالهای ۲s و ۲p ، اربیتال‌های تازه‌ای بوجود می آید که ازلحاظ انرژی وشکل یکسان‌بوده وهریك را با علامت sp نشان می‌دهند . بدیهی است که هر یك از اربیتالهای sp در بریلیم دارای یك الکترون خواهد بود .

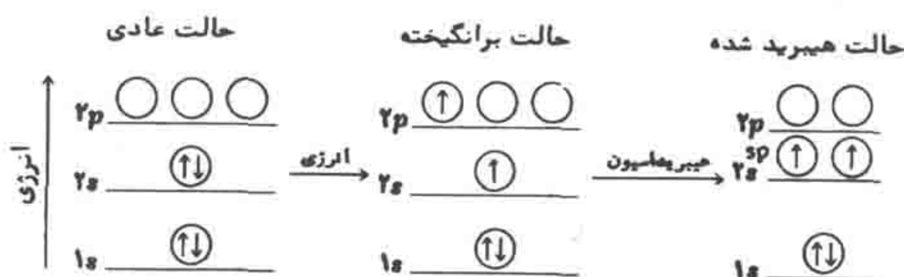




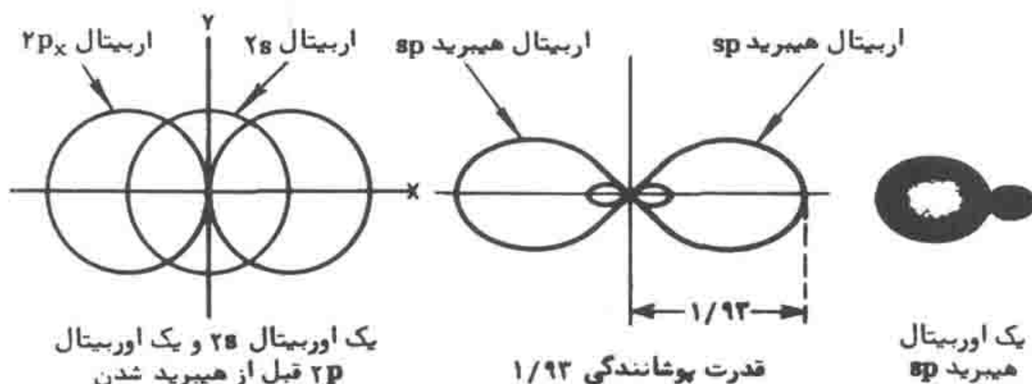


نمایش‌هندسی مولکول خطی کلرید بریلیم با زاویه پیوندی ۱۸۰°. دو اتم‌کلر و اتم بریلیم هرسه روی یک خط قرار گرفته اند

خلاصه این تحولات درشکل زیر نشان داده شده است :



شکل زیر اربیتالهای sp را در مقام مقایسه با اربیتالهای اولیه تشکیل دهنده آنها (s و p) نشان می‌دهد :



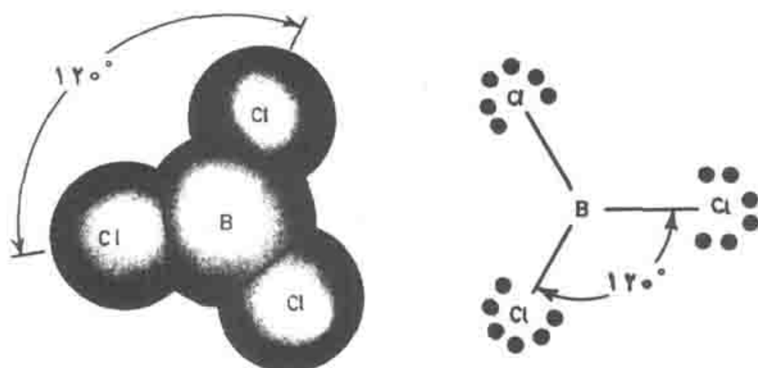
اربیتالهای هیبرید sp کشیده‌تر از اربیتالهای خالص s و p هستند و بنابراین قدرت پوشانندگی آنها بیشتر است . یعنی بهتر می‌توانند اربیتالهای دیگر را بپوشانند و در نتیجه پیوندهای محکم‌تری تشکیل می‌دهند . انرژی حاصل از این همپوشانی بیش از انرژی لازم برای برانگیختن الکترونها در اتم بریلیم و هیبرید کردن آنها می‌باشد . عملاً نیز تشکیل پیوند بین اتمهای کلر و اتمهای بریلیم گرمازاست. مسئله خطی بودن مولکول $Be\,Cl_2$ نیز چنین توجیه می‌شود که دو اربیتال هیبرید sp ازهر نظر مشابهند ومحورهایشان بایکدیگر زاویه‌ای برابر ۱۸۰ درجه تشکیل می‌دهند. حال اگر این دو اربیتال با اربیتالهای تك الکترونی دو اتم کلر همپوشانی کنند و دو پیوند تشکیل دهند، پیوندهای تشکیل یافته دارای استحکام یکسان و زاویه پیوندی ۱۸۰ درجه خواهند بود .

در پایان لازم به تذکر است که هیبریداسیون یك پدیده واقعی قابل مشاهده به شمار نمی‌رود بلکه مدل یا طرحی است که دانشمندان به کمك محاسبه وتلفیق برخی روابط ریاضی مربوط به اربیتالهای اتمی به آن رسیده‌اند تا به وسیله آن توانایی بررسی ساده وآسان بسیاری ازخواص مولکولها وشکل آنها را پیداکنند .

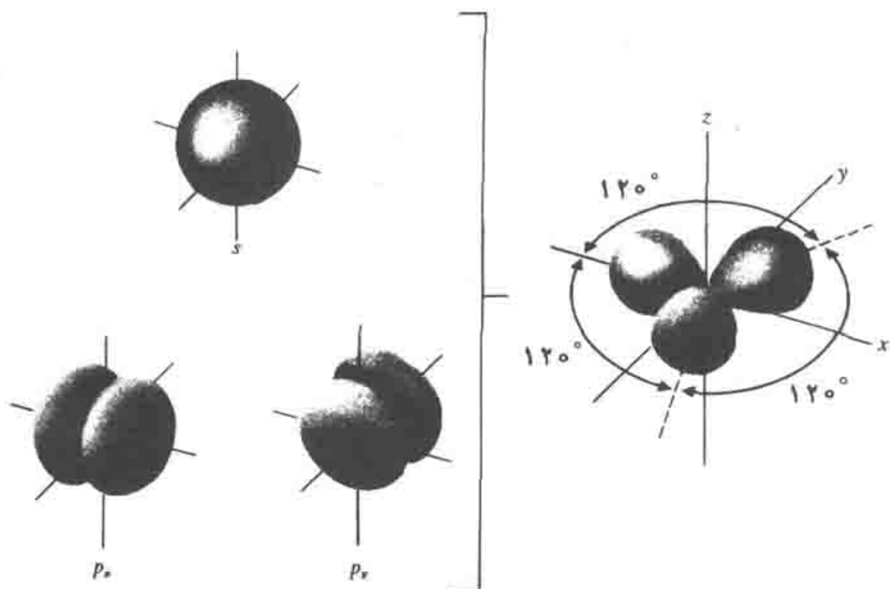
ب ـ هیبریداسیون درمولکول $B\,Cl_3$ ـ هیبریداسیون sp^2 ـ مشکلی را که برای اتم بریلیم وترکیبهای آن مطرح کردیم ، درمورد اتم بور وترکیبهای آن نیز وجود دارد . درست است که وقتی اتم بور را به حالت برانگیخته درآوردیم، دارای سه اربیتال تك الکترونی می‌شود و امکان سه ظرفیتی بودن آن فراهم می گردد ولی باید توجه داشت که قدرت پوشانندگی یکی از آنها (اربیتال 2s) با قدرت



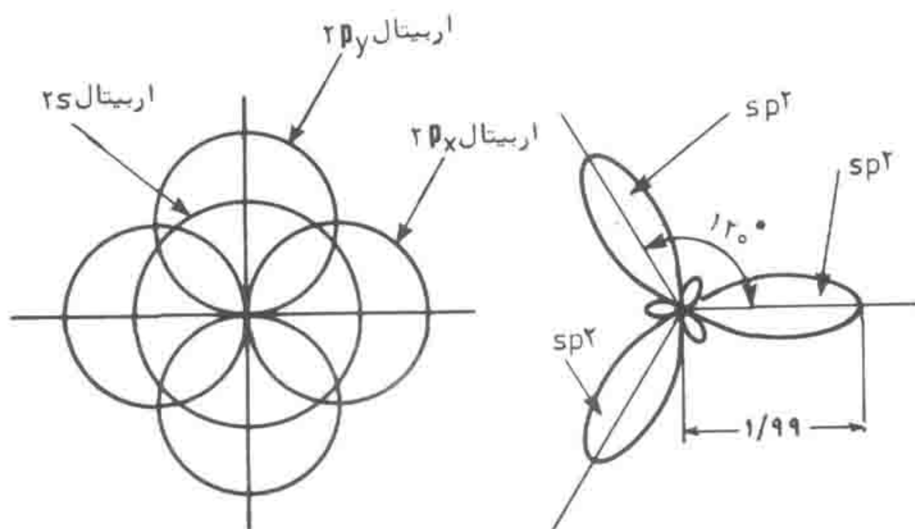
پوشانندگی دو اربیتال دیگر (اربیتالهای $2p_x$ و $2p_y$) تفاوت دارد و بنابراین نخواهند توانست سه‌پیوند کاملا مشابه به‌وجود آورند. از طرف دیگر بررسی‌های تجربی نشان می‌دهد که سه پیوند B-Cl درمولکول کلرید بور BCl_3 ازهر نظر به‌یکدیگر شباهت دارند وتفاوتی میان آنها وجود ندارد. به‌علاوه کلرید بور مطابق شکل زیر یك مولکول مسطح است، یعنی سه اتم کلر و اتم بور همگی برروی یك سطح قراردارند و زاویه پیوندی یکسان به مقدار °۱۲۰ میان هرسه پیوند وجود دارد. برای رفع این مشکل مجدداً ازنظریه هیبریداسیون کمك می گیریم.



فرض می‌کنیم اربیتال 2s بتواند با دو اربیتال $2P_x$ و $2P_y$ آمیخته شود وسه اربیتال هیبرید sp^2 به وجود آورد. شکل عمومی این اربیتالها تا اندازه زیادی شبیه اربیتالهای sp می‌باشد ولی قدرت پوشانندگی آنها بیشتر (۱/۹۹) است.



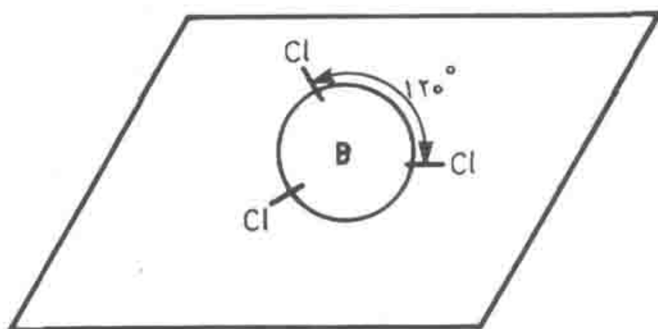
محورهای سه اربیتال هیبرید sp^2 همگی بر روی یك سطح قراردارند و با یکدیگر زاویه ۱۲۰ درجه تشکیل می‌دهند .



نمایش یک اوربیتال $2s$ و دو اوربیتال $2p$ قبل از هیبرید شدن

قدرت پوشانندگی ۱/۹۹

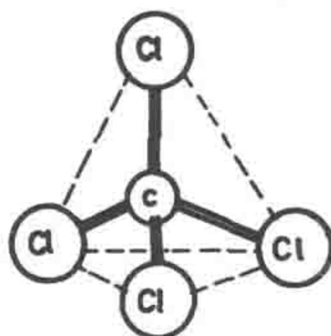
حال اگر این سه اربیتال sp^2 که هریك دارای یك الکترون می‌باشد، با اربیتالهای تك الکترونی سه اتم کلر همپوشانی حاصل کنند ، سه پیوند کاملا مشابه بین سه اتم کلر و یك اتم بور تشکیل می‌شود وهمانطور که دیده شد یك مولکول مسطح با زوایای پیوندی °۱۲۰ به‌وجود می‌آید .



نمایش هندسی مولکول مسطح تری‌کلرید بور با زوایای پیوندی ۱۲۰، سه اتم کلرو اتم بور همگی بر روی یک سطح قرار دارند

پ - هیبریداسیون اربیتالها درمولکول CCl_4 (هیبریداسیون sp^3) - وقتی اتم کربن ازحالت عادی به‌حالت برانگیخته می‌رسد، چهار اربیتال تك الکترونی پیدامی کند وبنابراین خواهدتوانست

که با چهاراتم یك ظرفیتی دیگرچهار پیوند تشکیل‌دهد ولی‌دراین‌مورد نیز اشکال‌قبلی مطرح می‌شود زیرا ازچهار اربیتال تك‌الکترونی اتم‌کربن یکی ازنوع s (اربیتال ۲s) وسه‌اربیتال دیگر ازنوع ۲p (۲p$_x$ ، ۲p$_y$ و ۲p$_z$) است و چون قدرت پوشانندگی اربیتال ۲s با قدرت پوشانندگی اربیتالهای ۲p تفاوت دارد ، یکی از چهار پیوند تشکیل شده برروی اتم‌کربن می‌بایستی ازنظر استحکام با سه پیوند دیگر تفاوت داشته باشد . ولی‌وقتی خواص مولکول تتراکلریدکربن رامورد توجه قرارمی‌دهیم ، خلاف این مطلب به ثبوت می‌رسد واین‌نتیجه به دست می‌آیدکه هرچهار پیوند دارای ویژگی‌های یکسان هستند . برای آن‌که چهاراتم‌کلر نسبت به‌کربن ونسبت به یکدیگردارای موقعیت و ویژگی یکسان‌باشند بایستی این مولکول رامطابق شکل زیر به صورت یك چهار وجهی درنظر گرفت. یعنی اتم‌کربن در مرکز یك چهار وجهی منتظم قرار گرفته وچهار اتم‌کلر، هرکدام یك‌گوشه ازاین چهار وجهی را اشغال می‌کنند .



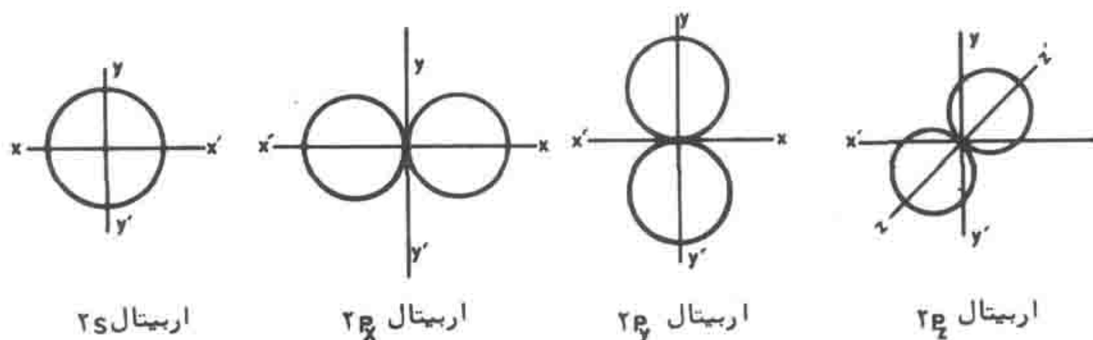
باوجود تفاوت قابل‌توجه الکترونگاتیوی میان اتمهای‌کلروکربن دراین مولکول وقطبی‌بودن هریك از پیوندهـای C ـ Cl ، مولکول درمجموع خواص قطبی ندارد واین خود تأییدی برشکل هندسی ومتقارن‌آن می‌باشد. این بررسی‌ها می‌رساندکه زوایای پیوندی در Cl - C ـ Cl مطابق‌آنچه دریك چهار وجهی منتظم دیده می‌شود برابر ۱۰۹°, ۲۸′ است وهرچهار پیوند C ـ Cl درمولکول تتراکلریدکربن ازهرنظر بایکدیگر مشابهند وکوچکترین تفاوتی بین‌آنها به چشم نمی‌خورد.

دراینجا نیز می‌توان فرض‌کردکه‌اربیتال ۲s می‌تواند با اربیتالهـای ۲p$_x$ ، ۲p$_y$ و ۲p$_z$ هیبرید شود و از هیبریداسیون این چهار اربیتال ، چهار اربیتال هیبرید sp^3 به وجود می‌آید.

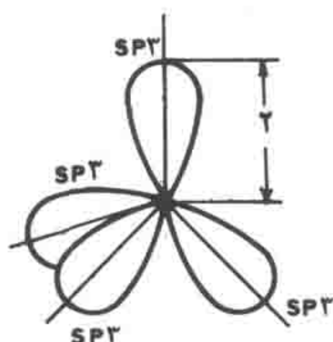


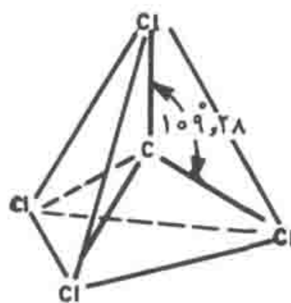
شکل عمومی این اربیتالهـاکه هریك دارای یك الکترون می‌باشد ، تـا اندازه زیادی شبیه

اربیتالهای هیبرید sp و sp^2 است ولی قدرت پوشانندگی آنها کمی بیشتر است(۲). محورهای این چهار اربیتال با یکدیگر زوایایی برابر ۱۰۹°, ۲۸′ تشکیل می‌دهند. حال اگر این چهار اربیتال با اربیتالهای تك الکترونی چهار اتم کلر همپوشانی کند، چهارپیوند C ـ Cl کاملا مشابه تشکیل می‌شود و زوایای پیوندی Cl ـ C ـ Cl نیز برابر ۱۰۹°, ۲۸′ خواهد بود.



اربیتال ۲s　　اربیتال $2p_x$　　اربیتال $2p_y$　　اربیتال $2p_z$





زوایای پیوندی و طول پیوندها ـ نیروهای دافعه بین الکترونی

با استفاده از فرضیه هیبریداسیون اربیتالهای اتمی، توانستیم مقدار زوایای پیوندی را برای کلرید بریلیم (زاویه ۱۸۰°)، کلرید بور (زاویه ۱۲۰°) و کلریدکربن (زاویه ۱۰۹°, ۲۸′) پیش‌بینی کنیم. یك راه دیگر برای تأیید این فرضیه، استفاده از مفهوم نیروی دافعه میان جفت الکترونهای پیوندی است. الکترونها تحت‌تأثیر این نیروها میل دارند تاآنجاکه امکان داشته‌باشد ازیکدیگرفاصله بگیرند.

فعالیت عملیـ برای نمایش‌شکل هندسی مولکولهامی‌توان از بادکنك باد شده برای‌نمایش‌ناحیه‌ای از فضا که به وسیله یك جفت الکترون اشغال شده است، استفاده نمود. درابتدا بادکنکهای کوچك و نازك را به‌اندازه یکسان بادکنید. برای نمایش‌دادن مولکولها، با استفاده ازیك رشته نخ، بادکنکها را طوری ببندیدکه تاآنجاکه ممکن است به‌یکدیگر نزدیك باشند. درهرمورد بادکنکها

را روی پارچه پشمی بکشید تا دارای بار الکتریکی شوند. آنگاه مجموعه **آنها** را طوری بگیرید که به‌راحتی آرایش مناسب خودرا بگیرند (می‌توان هرمجموعه را ازمحل گره **بایك رشته‌نخ آویزان** کرد) .

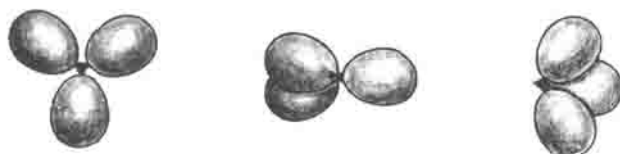
آرایش اول ـ دوبادکنك گره خورده : نمـایشی از دو جفت الکترون در اطراف یك هسته (مانند دو اربیتال هیبرید sp بریلیم که با دواربیتال تك‌الکترونی ازاتمهای کلر به صورت $Be\ Cl_2$ درآمده است) .

تمایل بادکنکهای دارای بار الکتریکی درجهت رسیدن به‌کدامیك ازسه آرایش زیراست ؟



آرایش‌دوم ـ سه بادکنك گره خورده : نمـایشی ازسه جفت الکترون دراطراف یك هسته (مانند سه اربیتال هیبرید sp^2 بورکه با سه اربیتال تك الکترونی از اتمهای کلر به صورت BCl_3 درآمده است) .

تمایل بادکنکهای دارای بار الکتریکی درجهت رسیدن به‌کدامیك ازسه آرایش زیراست ؟



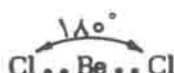
آرایش سوم ـ چهار بادکنك گره خورده: نمایشی ازچهارجفت الکترون دراطراف یك هسته (مانند چهار اربیتال هیبرید sp^3 کربن که با چهار اربیتال تك الکترونی کلر یا ئیدروژن به‌صورت $C\,Cl_4$ یا CH_4 درآمده است) .

تمایل بادکنکهای دارای بار الکتریکی درجهت رسیدن به‌کدامیك از دوآرایش زیر است ؟ به‌نظرشما درهرمورد ، زاویه میان محورهای دو بادکنك مجاور درچه حدود است ؟

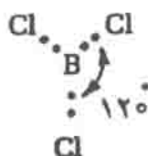


همان‌طور که ازفعالیت عملی نتیجه گرفتیم، دواتم کلر به یك اتم بریلیم متصل است. به عبارت

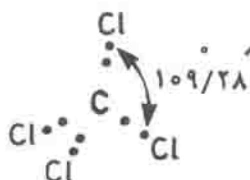
دیگر فقط دوجفت الکترون پیوندی اتم بریلیم را احاطه کرده‌اند. دورترین‌فاصله برای این دوجفت الکترون موقعی فراهم می گردد که بین آنها یك زاویه °۱۸۰ برقرار باشد .



به همین ترتیب ، دورترین فاصله‌ای که سه جفت الکترون پیوندی می‌توانند در اطراف اتم بور درکلرید بور داشته باشند، موقعی است که بین آنها زاویه °۱۲۰ برقرار باشد وفقط دراین‌حالت است که نیروهای دافعه بین الکترونی به حداقل خودکاهش می‌یابد .

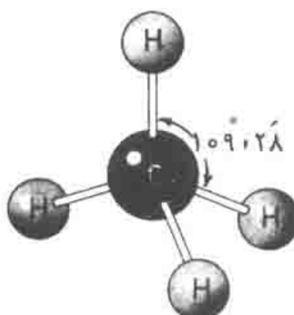


نیروهای دافعه بین الکترونی برای چهارجفت الکترون پیوندی در کلریدکربن موقعی به حداقل خود می‌رسند که مولکول آرایشی چهار وجهی به خود بگیرد و دراین حالت زوایای‌پیوندی برابر ′۲۸,°۱۰۹ خواهد بود .

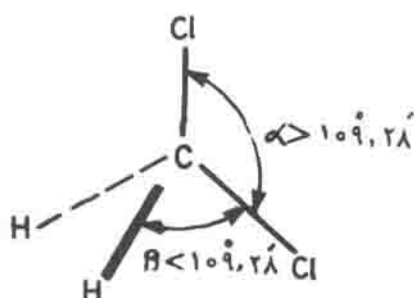


درترکیبی مانند تتراکلریدکربن که در آن چهار اتم متصل به‌کربن مشابهند ، کلیه زوایای پیوندی مساوی و برابر ′۲۸,°۱۰۹ می‌باشند. مثلا زوایای پیوندی در متان نیز که درآن چهار اتم ئیدروژن به اتم‌کربن متصل باشند برابر ′۲۸,°۱۰۹ است .

بدیهی است وقتی چهار اتم متصل به‌کربن‌مشابه نباشند، زوایای پیوندی‌کمی از مقدارمعمولی خود منحرف می‌شوند. درمورد مشتقات‌متان، مقداربعضی ازاین زوایا کمی بزرگتراز ′۲۸,°۱۰۹



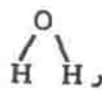
وبعضی دیگر کمی کوچکتر از ۱۰۹°,۲۸' هستند. به عنوان مثال ترکیب دی‌کلرومتان CH_2Cl_2 را ذکرمی‌کنیم. دراین ترکیب پیوندهای C - Cl به صورت $\overset{\delta+}{C} - \overset{\delta-}{Cl}$ قطبی هستند وبنابراین دو اتم‌کلر هم به خاطر اینکه حامل بارمنفی می‌باشند وهم به علت حجم بزرگی که‌اشغال می‌کنند درصدد هستند تاآنجاکه امکان داشته باشد ازیکدیگرفاصله بگیرند .



بدین‌جهت زاویه پیوندی Cl - C - Cl قدری‌بزرگتراز ۱۰۹°,۲۸' خواهد بود . برعکس زوایای پیوندی H - C - Cl به علت نزدیك شدن اتمهای‌کلر (که اندکی بارمنفی دارند) به اتمهای ئیدروژن (که اندکی بار مثبت دارند) قدری‌کوچکتر از ۱۰۹°,۲۸' می‌باشد .

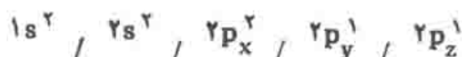
پرسش ـ زاویه پیوندی H - C - H دراین ترکیب قدری بزرگتر از ۱۰۹°,۲۸' می‌باشد چگونه آنرا توجیه می‌کنید ؟

زوایای پیوندی درآب وآمونیاك :



بررسی تجربی ویژگیهای‌آب وآمونیاك نشان می‌دهدکه مقدار زوایای پیوندی در H–O–H و H–N–H به‌ترتیب درحدود ۱۰۵ و ۱۰۷ درجه است. برای توجیه این واقعیتها می‌توان ازمدل هیبریداسیون استفاده‌کرد .

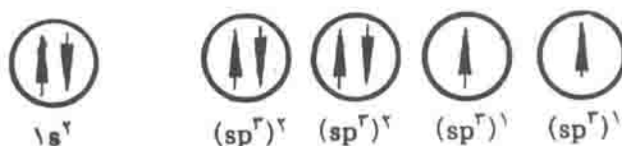
الف ـ بررسی زاویه پیوندی درمولکول آب : آرایش الکترون اتم اکسیژن به‌صورت زیرنوشته می‌شود .



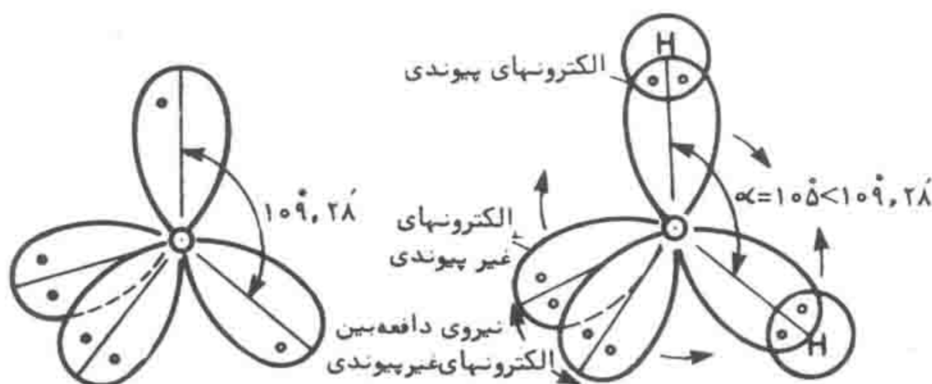
$$1s^2 \;/\; 2s^2 \;/\; 2p_x^2 \;/\; 2p_y^1 \;/\; 2p_z^1$$

اگرفرض کنیم‌که اربیتال 2s بتواند با سه‌اربیتال 2px و 2py و 2pz مخلوط شود (مانند هیبریداسیون sp^3 درمورد اتم‌کربن) چهار اربیتال هیبرید sp^3 کاملا مشابه تشکیل می‌گردد .

ولی درمورد اتم اکسیژن دواربیتال از اربیتالهای هیبرید sp^3 ، هریك دارای دو الکترون می‌باشد و دو اربیتال دیگر ، هریك تك الکترونی خواهند بود . در نتیجه این اربیتالهای هیبرید فقط با دو اتم یك ظرفیتی دیگر ، مثلا دو اتم ئیدروژن، دوپیوند تشکیل می‌دهند. آرایش الکترونی اتم اکسیژن درحالت هیبریداسیون sp^3 به صورت زیرنوشته می‌شود .

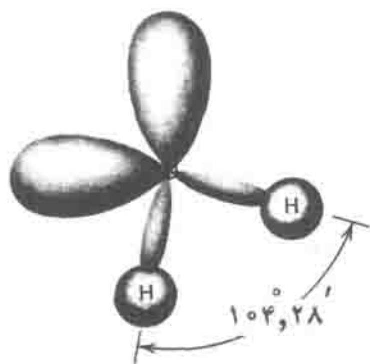


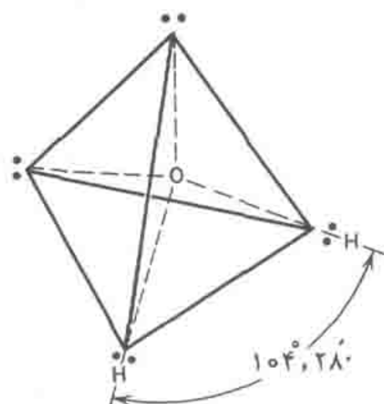
شکل زیر اربیتالهای چهارگانه sp^3 اکسیژن را قبل ازپیوند یافتن با ئیدروژنها وبعدازآن نشان می‌دهد .



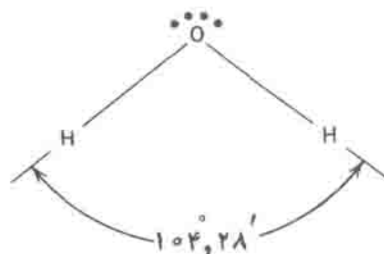
همان طورکه درشکل نشان داده شده است ، زوایای پیوندی برای اربیتالهای sp^3 درمورد اکسیژن نیز $109^\circ, 28'$ است ولی دوجفت الکترون غیر پیوندی بر روی اکسیژن باقی می‌مانند که درتشکیل پیوند $O - H$ شرکت نمی‌کنند و دو اربیتال sp^3 را اشغال می‌نمایند .

چون جفت الکترونهای پیوندی مستقیماً تحت تأثیر دوهسته قرارمی‌گیرند ، تحرك کمتری دارند وفضای کوچکتری اشغال می‌کنند. درصورتیکه جفت‌الکترونهای غیرپیوندی بیشترتحت‌تأثیر یك هسته بوده وازاین روآزادی تحرك بیشتری دارند وفضای بزرگتری را اشغال می‌کنند. نیروی دافعه نسبتاً زیاد میان الکترونهای غیرپیوندی باعث افزایش فاصله میان‌آنها شده و درنتیجه آنهارا به الکترونهای پیوندی نزدیکتر می‌نماید . با این‌ترتیب انتظارداریم‌که جفت الکترونهای پیوندی در دو پیوند $(O - H)$ ، مطابق شکل بالای صفحهٔ بعد اندکی به یکدیگر نزدیك شوند و ازمقدار 109° ، $28'$ کمتر گردند . همانطوریکه در ابتدا گفته شد ، شواهد تجربی نیز نشان می‌دهد که این زاویه در حدود 105° است .



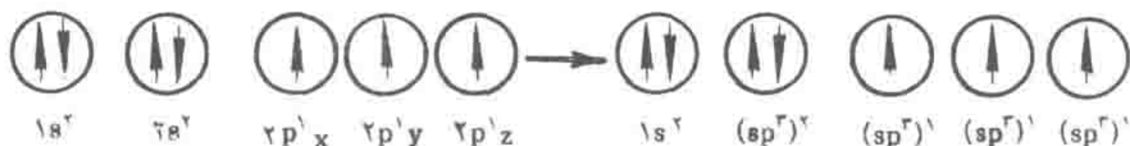


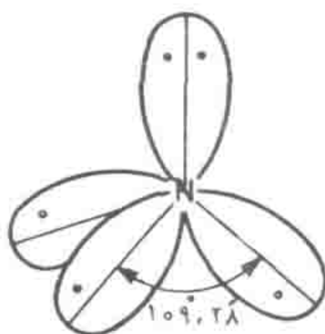




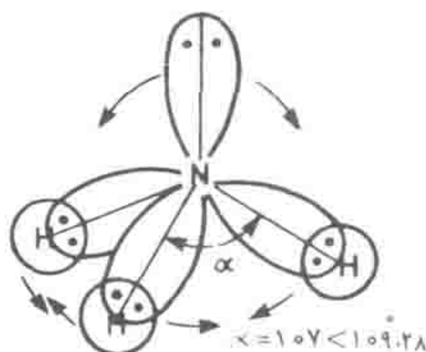
ب ـ بررسی زاویه پیوندی درمولکول امونیاک : اگر برای اتم نیتروژن در امونیاک نیز فقط هیبریداسیون sp^3 درنظر گرفته شود، مقدار زاویه H N H پیش‌بینی شده باید ۱۰۹°,۲۸′ باشد .

آرایش الکترونی اتم نیتروژن درحالت عادی وحالت هیبریداسیون sp^3 بقرار زیراست.





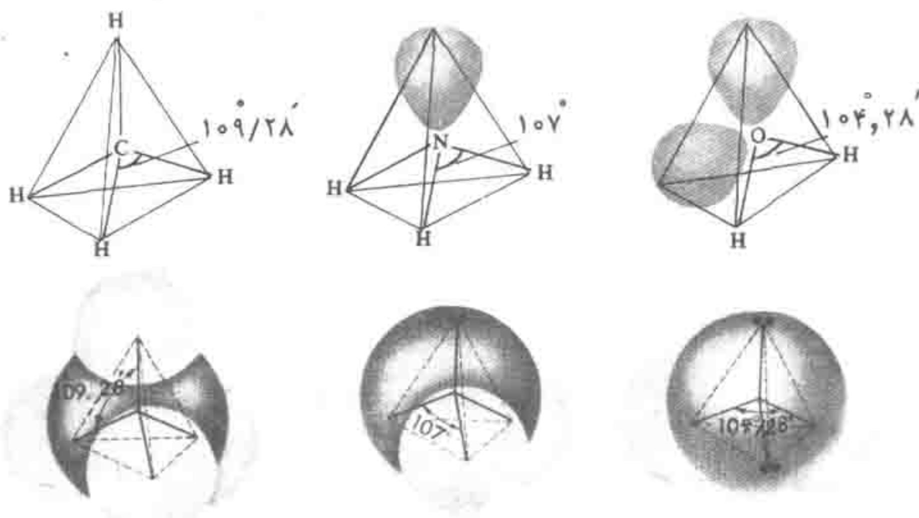
چهار اوربیتال هیبرید sp^3 برای اتم نیتروژن



امونیاک

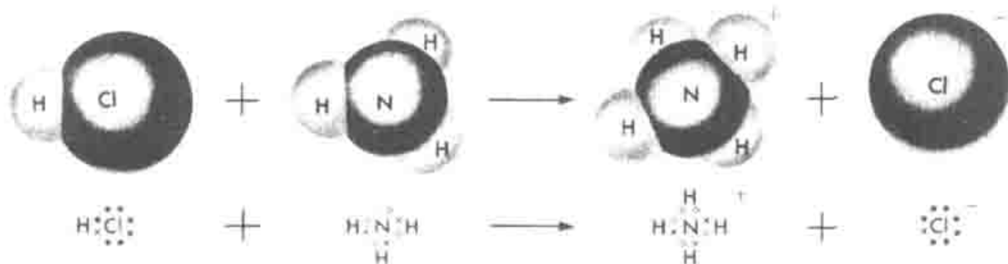
همانطور که ملاحظه می‌شود ، در اینجا نیز یک اربیتال دو الکترونی sp^3 (جفت الکترون غیرپیوندی) وسه اربیتال تک الکترونی sp^3 وجود داردکه می‌توانند با سه اتم یك ظرفیتی مانند ئیدروژن سه پیوند تشکیل دهند ولی چون نیروی دافعه‌ای ازطرف جفت الکترون غیر پیوندی بر الکترونهای پیوندی وارد می‌شود، الکترونهای پیوندی و درنتیجه پیوندهای N - H قدری به سمت یکدیگررانده می‌شوند. بنابراین زاویه H N H کوچکتر ازمقدار پیش‌بینی‌شده یعنی ۱۰۷° می‌شود.

شکل زیر زوایای پیوند درمولکولها CH_4 ، NH_3 و H_2O را نشان می‌دهد .



پیوند در NH_4^+

می‌دانیم که در مولکول امونیاك اتم نیتروژن دارای یك جفت الکترونی است که در پیوندبا اتمهای ئیدروژن شرکت ننموده است . این جفت الکترون در شرایط مناسب می‌تواند در اختیار اربیتال خالی s مربوط به یون ئیدروژن مثبت (پروتون) قرار بگیرد وآن را پر کند.



درابنجا ضمن اینکه اتم نیتروژن جفت الکترون غیرپیوندی خود را در اختیار پروتون قرار

می‌دهد، خود نیز از آن استفاده می‌کند. به‌عبارت دیگر نیتروژن به‌وسیله جفت الکترون غیر پیوندی خود، پیوند تازه‌ای با پروتون به وجود می‌آورد که حاصل آن پیدایش یون آمونیم NH_4^+ است. بدیهی است که با پیدایش این یون که شامل چهار پیوند یکسان N-H است، دیگر نمی‌توان میان جفت الکترونهای چهارگانه موجود در اطراف نیتروژن تفاوتی قائل شد و آنها را ازیکدیگر تشخیص داد.

به یاد دارید که چنین پیوندی که در آن جفت الکترون پیوندی کلاً به‌وسیله یکی از دو اتم تأمین می‌گردد پیوند داتیو[1] (Dative Bond) نام دارد.

پرسش ـ می‌دانید که از حل کردن HCl در آب یون ئیدرونیم H_3O^+ پدید می‌آید. چگونگی پیدایش این یون ونوع پیوند را در آن مشخص کنید.

پیوند یونی (Ionic Bond)

می‌دانید که واکنش میان فلز گداخته سدیم با گاز کلر بسیار شدید است وهمراه با آزاد شدن مقدار زیادی انرژی صورت می‌گیرد. همچنین تجربیات قبلی شما درباره الکترولیز نمك طعام و محلول آن نشان داد که این ماده از یونهای مثبت سدیم و یونهای منفی کلرید به‌وجودآمده است.

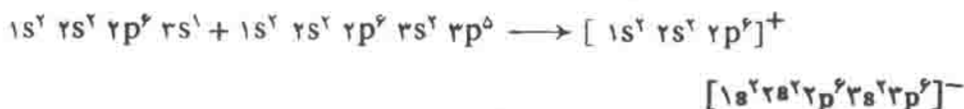
با بررسی ویژگیهای ساختمانی اتمهای سدیم و کلر می‌توان واقعیتهای بالا را توجیه کرد.

نخستین انرژی یونیزاسیون سدیم کم و برابر ۱۱۸ کیلوکالری برمول است، درصورتیکه این انرژی برای کلر زیاد ومعادل ۲۹۷ کیلوکالری برمول می‌باشد. با این ترتیب می‌توان قبول کرد که اتم سدیم به‌آسانی آمادگی ازدست دادن الکترون وتبدیل شدن به یون مثبت را دارد که درنتیجه آرایش الکترونی گاز بی‌اثر قبل از خود را پیدا می‌کند.

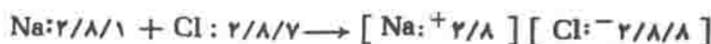
کلر نیز تحت تأثیر جاذبه شدید هسته خود، این الکترون را می‌گیرد و به یون منفی تبدیل می‌گردد و به آرایش الکترونی و پایدار گاز بی‌اثر بعداز خود می‌رسد. درحقیقت چنین توجیهی بیان‌کننده آخرین حد دور شدن الکترون پیوندی از اتم سدیم ونزدیك شدن آن به اتم کلر است (آخرین حد قطبی شدن) بهمین‌دلیل مطابق فرمولهای زیر می‌توان صحبت از انتقال کامل الکترون از اتمی به‌اتم دیگر نمود



$$Na + Cl \longrightarrow Na^+Cl^-$$



$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^1 + 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^5 \longrightarrow [\,1s^2\,2s^2\,2p^6]^+\ [1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6]^-$$



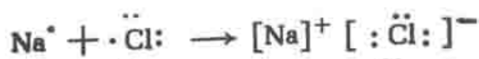
$$Na{:}2/8/1 + Cl : 2/8/7 \longrightarrow [\,Na{:}^+ 2/8\,]\,[\,Cl{:}^- 2/8/8\,]$$

آرایش گاز نئون   آرایش گاز آرگون

---

[1] ـ گاهی نیز این پیوند را کووالانس داتیو یا کوئوردینانس می‌نامند.

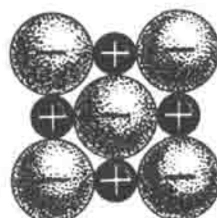
و یا بطور ساده، الکترون‌های ظرفیت را مورد توجه قرار می‌دهیم



نیروی جاذبه الکتریکی میان یونهای دارای بارهای الکتریکی غیرهمنام پیوند یونی پدید می‌آورد. انرژی زیادآزادشده در واکنش بین این‌دوعنصر نشان می دهدکه ترکیب یونی‌حاصل‌نسبت به مواد اولیه درسطح انرژی پائین‌تر وپایداری بیشتری است.

درمولکولهای‌قطبی، معمولاخصلت‌یونی‌پیوند هنگامی آشکارتر می‌گرددکه‌الکترونهای پیوندی به نسبت قابل ملاحظه‌ای به یکی‌ازاتمها نزدیکتر شوند.

هرجزءکوچك ازیك جامد یونی مانند نمك طعام، همانطوریکه درشکل زیر دیده می‌شود،



لایه اول



لایه دوم

شامل ردیفهایی از یونهای مثبت ومنفی است‌که به‌طور یک درمیان‌کنار یکدیگر قرار می‌گیرند و یك شبکه بلورین پدید می‌آورند. بدیهی است که آرایش یونها در جامد یونی حاصل طوری صورت می‌گیردکه نیروهای جاذبه میان یونهای غیرهمنام به حداکثر ونیروهای دافعه میان‌یونهای همنام به حداقل خود برسد. چنین آرایشی که همراه با آزاد شدن مقدار نسبتاً زیادی انرژی و رسیدن به سطح انرژی پائین‌تر وبالاخره فراهم شدن پایداری بیشتر در بلور است‌جامد یونی را به وجود می‌آورد.

مهمترین عواملی که روی خواص جامدهای یونی اثر می‌گذارد، شعاع یونها و بار الکتریکی آنها می‌باشد.

۶ـ نیروهای میان مولکولی

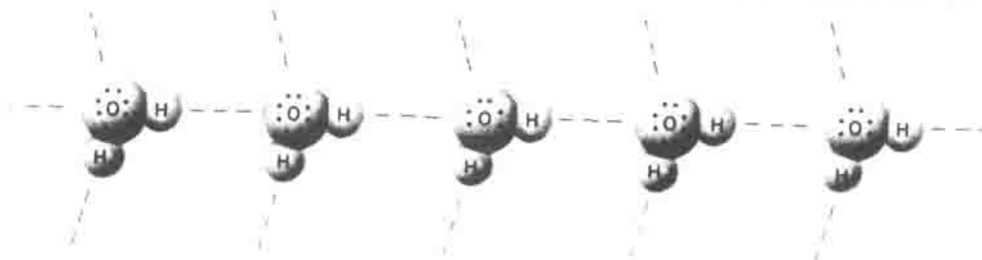
پیوندهای‌کووالانسی و یونی مورد بررسی ما دارای انرژی نسبتاً زیادی‌هستند وشکستن‌آنها مستلزم‌صرف مقداوی انرژی درحدود ۳۰تا ۱۳۰ کیلوکالری بر مول می‌باشد.دراین پیوندها نوعی همپوشانی میان اربیتالهای نیمه پر وجود دارد و اربیتال خالی یک اتم به وسیلهٔ الکترونهای اتم دیگر اشغال میشود. این پیوندها میان اتمهای تشکیل دهندهٔ یک مولکول به‌وجود می‌آید.

دراین بحث سروکار ما با نوع دیگری از پیوندها ونیروهاست که بین مولکولهای حاصل

ایجادمی‌شوند وازلحاظ انرژی خیلی ضعیفتر هستند و به نام پیوند ئیدروژنی و نیروی واندروالسی معروف می‌باشند.

الف ــ پیوند ئیدروژنی

همانطور که می‌دانید پیوند ئیدروژنی در مولکولهایی بوجود می‌آید که در آنها ئیدروژن به یك عنصر الکترونگاتیو قوی باحجم کوچك متصل است. فلوئور و اکسیژن و نیتروژن که به ترتیب دارای الکترونگاتیوی ۴ ، ۳/۵ و ۳ می‌باشند ، توانائی تشکیل پیوند ئیدروژنی را در ترکیبهای ئیدروژنی خود (NH_3 ، H_2O ، HF) داشته ، نیروهای جاذبه الکتروستاتیك قابل توجهی میان مولکولها بوجود می‌آورند .



شکل بالا پیوند ئیدروژنی را میان جفت الکترونهای غیر پیوندی اکسیژن مربوط به یك مولکول آب با ئیدروژن مولکول مجاور نشان می‌دهد.

فعالیت ــ با استفاده از شکل فوق به پرسشهای زیر پاسخ دهید .

۱ــ پیوند اتم ئیدروژن با اتم اکسیژن در یك مولکول آب از چه نوع است؟

۲ــ با بررسی شکل بیان کنید که هر مولکول آب حداکثر می‌تواند با چند مولکول مجاور پیوند ئیدروژنی بوجود آورد ؟

۳ــ آیا پیوند ئیدروژنی نیز مانند پیوند کووالانسی از مشارکت الکترونی اربیتال اتم ئیدروژن با اربیتال اتم اکسیژن همسایه بوجود می‌آید ؟

۴ــ هر گاه نیروهای جاذبه مربوط به‌پیوند ئیدروژنی‌میان مولکولهای آب را نادیده‌بگیریم، آیا انتظار داریم که دمای جوش‌آب کمتر یا بیشتر از $100°C$ باشد ؟ چرا؟

۵ــ میزان انرژی پیوند ئیدروژنی درحدود ۲ تا ۱۰ کیلوکالری می‌باشد . به‌نظرشما هنگام گرم کردن آب کدامیك از دو پیوندئیدروژنی وکووالانسی زودتر شکسته می‌شود؟

ب ــ نیروهای واندروالسی

برای توجیه علت مایع وجامد شدن گازهای بی‌اثر همچنین گازهائی‌که مولکول آنها غیر قطبی است (مانند CO_2 و Cl_2 و CH_4) ، از وجود نیروهای واندروالسی میان مولکولهای‌آنها

استفاده می‌شود . همانطوریکه ازسالهای قبل می‌دانید ، این‌نیروها نتیجه پیدایش دوقطبی‌های موقت وضعیف در اتمها یا مولکولها می‌باشد. جامدهایی چون گوگرد و فسفر نیز که با اندك حرارتی مایع می‌شوند جزء این دسته ازمواد هستند وهمراه باگروه گازهای بی‌اثروهالوژنها درحالت‌جامد نام جامدهای مولکولی را به خود می‌گیرند.

شکل الف نشان می‌دهد که با بزرگتر شدن مولکولها و افزایش تعداد الکترونها در آنها بر میزان نقطه‌های ذوب وجوش گازهای بی‌اثر وهالوژنها افزوده می‌گردد . چرا ؟



شکل ب نیزعناصری از جدول تناوبی را نشان می‌دهد که اتمها یا مولکولهای آنها به‌وسیله نیروهای واندروالسی به‌یکدیگرمی‌پیوندند، وحالت مایع یاحالت جامد مولکولی به‌وجودمی‌آورند.

ب

انرژی لازم برای غلبه بر نیروهای واندروالسی کم و معمولا از ۳ کیلوکالری برمول تجاوز نمی‌کند به‌همین دلیل دیده می‌شود که انرژی لازم برای تبخیر فلوئور مایع و یا ذوب شدن گوگرد خیلی کم است.

پرسش ـ هرگاه بدانید که گرمای تبخیر مولی فلوئور مایع ۰/۸ کیلوکالری برمول وگرمای تفکیك مولی آن ۳۷ کیلوکالری برمول است، تعیین کنید کدامیك از این انرژیها صرف غلبه‌بر نیروهای واندروالسی وکدامیکه صرف درهم شکستن پیوند کووالانسی شود.

پرسش و تمرین

۱ـ بطورکلی چه شرایطی سبب می‌شوند که پیوند میان دو اتم مطابق یکی از موارد زیر باشد ؟

الف ـ پیوند غیرقطبی

ب ـ پیوند یونی

ج ـ پیوند کووالانسی قطبی

۲ـ در Mg_3N_2 ، انتظار چه نوع پیوندی دارید ؟ چرا ؟

۳ـ به‌سری CH_4 ، CH_3Cl ، CH_2Cl_2 و CCl_4 که‌همگی ساختمان چهاروجهی دارند ، توجه کنید . درچه مواردی ، مولکول قطبی و درچه مواردی غیرقطبی است ؟

۴ـ چنانچه عددهای اتمی عناصر A ، B ، C و D به‌ترتیب ۶ ، ۹ ، ۱۰ و ۱۱ باشد ، فرمول ماده‌ای را که احتمالا از ترکیب دوعنصر زیر تشکیل می‌شود ، بنویسید . درهرمورد تعیین کنید که ترکیب حاصل قطبی یا غیرقطبی است ؟

الف ـ B با D	ج ـ B با B
ب ـ A با B	د ـ C با C

۵ـ ترتیب صعودی نقطه‌های ذوب مواد زیر را که دارای کلرهستند پیش‌گویی کنید Cl_2 ، NaCl و CCl_4 . مبنای پیش‌گویی خودرا درهرمورد توضیح دهید .

۶ـ چرا دواتم H مولکول H_2 پدید می‌آورند ولی دواتم He با یکدیگر ترکیب نمی‌شوند ؟

۷ـ مواد زیر را بر اساس کاهش خصلت یونی پیوند مرتب کنید. (ازجدول الکترونگاتیوی استفاده کنید).

Cao , RbBr , BaO , LiI

۸ـ چرا جامدهای مولکولی نقطه ذوب پایین دارند ؟

۹ـ چرا آب و فلوئورید ئیدروژن به طورغیرعادی ، نقطه جوش بالایی دارند ؟

۱۰ـ آیا تفاوتی میان مفهوم دوعبارت زیر وجود دارد ؟ توضیح دهید .

الف ـ مولکول دارای پیوندهای قطبی است .

ب ـ مولکول قطبی است .

۱۱- منظور از اربیتال هیبرید چیست ؟

۱۲- شکل مولکولهایی را که اتم مرکزی آنها دارای اربیتالهای هیبرید sp ، sp^2 و sp^3 می‌باشد رسم و با یکدیگر مقایسه کنید .

۱۳- با وجود این که نیتروژن ، کربن و اکسیژن همگی اربیتالهای هیبرید sp^3 پدید می‌آورند ، چرا NH_3 و H_2O قطبی و CH_4 غیرقطبی است ؟

۱۴- هریك ازعبارتهای زیرتوصیفی برای برخی مولکولها است . عبارتها را بدقت بخوانید ودر کنار هریك ، دوحرف که نماینده دونوع مولکول است بنویسید.

الف- BeF_2
ب- CH_4
ج- H_2O
د- NH_3

- پیوند قطبی دارد ولی مولکول آن قطبی نیست .

- مولکول آن دارای مرکزتقارن است.

- مولکول آن قطبی است

- زاویه میان دوپیوند درمولکول کمتر از ۱۰۹°،۲۸′ است .

- پیوند ئیدروژنی تشکیل می‌دهد .

۱۵ - مشخصات مواد زیر را بدقت بخوانید و پرسشهای مربوط به‌آنها را پاسخ دهید ،

فلوئورید ئیدروژن (HF) مایع درحدود ۲۰ °C می‌جوشد، کلرید پتاسیم (KCl) جامد است. متان (CH_4) گازی است که تحت فشار زیاد و در دماهای پایین مایع می‌شود . روبیدیم (Rb) کاملا چکش خوار است و به‌خوبی رسانای جریان برق می‌باشد.

الف- درکدام یك ازمواد نامبرده پیوند ئیدروژنی وجود دارد ؟

ب- به نظرشما نقطه ذوب‌کدام یك از همه بالاتر است ؟

ج- کدام یك فقط درحالت مذاب رسانای جریان برق است ؟

د - کدام یك گرمای تبخیر مولی‌کمتر دارد ؟ (یك مول آن‌کمترین گرما را برای تبدیل به حالت گازی مصرف می‌کند.)

ه - ذره‌های‌کدام یك فقط با نیروهای واندروالسی به هم می‌پیوندند ؟

۱۶- می‌توان خواص کلی زیر را برای گروههای‌غیرفلزی درنظر گرفت. درهرمورد باذکر یك مثال، علت را بیان‌کنید .

۱- اتمهای این عناصر برای رسیدن به‌آرایش گازهای بی‌اثر ، معمولا الکترون می گیرند.

۲- اتمهای عناصر غیرفلزی معمولا به‌وسیله پیوندکووالانسی با یکدیگر می‌پیوندند .

۳- پیوند غیرفلزها با فلزها اغلب خصلت یونی دارد .

۴- الکترونگاتیوی غیرفلزها نسبتاً زیاد است .

۵- درشرایط معمولی ، بسیاری ازغیرفلزها گازی شکل بوده ویامی‌توان آنهارا به‌آسانی به حالت گازی تبدیل کرد .

۶ ــ غیر فلزها معمولا در عمل الکترولیز در قطب مثبت آزاد می‌شوند.

۷ــ اغلب غیرفلزها بائیدروژن‌ترکیب می‌شوند ودربسیاری‌موارد مولکول‌قطبی‌پدید می‌آورند.

۱۷ــ جدول زیر را بخوانید و به پرسشهای مربوط پاسخ دهید :

ماده	رسانای الکتریکی	نقطه ذوب °C	نقطه جوش °C	اثرحرارت بر آن (درهوا)
A	درحالت جامد ومایع رسانای خوبی است .	۹۷	۸۸۹	می‌سوزد ونوعی‌اکسیدپدیدمی‌آورد که محلول آن در آب خاصیت بازی دارد
B	رسانا نیست	۱۱۳	۴۴۴	می‌سوزد ونوعی‌اکسیدپدید می‌آورد که محلول آن در آب خاصیت اسیدی دارد
C	رسانا نیست	۵	۸۰	می‌سوزد. دربخارات حاصل ازسوختن آن‌گازی وجود داردکه آب‌آهك را کدرمی‌کند
D	درحالت جامد رسانا نیست درحالت مذاب رسانای‌خوبی است	۸۰۰	۱۴۱۳	ذوب می‌شود ماده جدیدی به وجود نمی‌آید .

۱ــ کدام یك ازاین مواد درشرایط معمولی مایع است ؟

۲ــ کدام در آب‌جوش ، می‌جوشد ؟

۳ــ کدام یك در دامنهٔ زیادی ازتغییرات دما ، به صورت مایع باقی می‌ماند ؟

۴ــ کدام یك فلز است ؟

۵ــ کدام یك احتمالا غیرفلز است ؟

۶ــ کدام یك دارای عنصر کربن است ؟

۷ــ کدام یك ممکن است کلرید سدیم باشد ؟

۸ــ کدام یك درهوا اضافه وزن پیدامی‌کند ؟

۹ــ کدام یك احتمالا گو گرد است ؟

۱۸ــ کدامیك ازآرایشهای الکترونی زیر با حالت برانگیخته اتم مطابقت دارد ؟

الف ــ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

ب ــ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1\ 3p^1$

پ ــ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$

فصل دوم



غیر فلزها

۱ـ پیش گفتار :

در سال گذشته ، فلزات را عناصری دانستید که خارجی‌ترین تراز الکترونی اغلب آنها از نوع s می‌باشد[۱] که می‌تواند یك یا حداکثر دو الکترون داشته باشد . فلزات بطور کلی ازنظر شیمیایی تمایل دارند که با ازدست دادن الکترون به‌آرایش الکترونی پایدار گازهای بی‌اثر برسند. غیرفلزها نیز که الکترونهای بیشتری در سطح انرژی خارجی دارند و اربیتالهای تراز p آنها در حال پرشدن است ، از راه گرفتن الکترون و تولید یون منفی و یا مشارکت به‌آرایش الکترونی پایدار گازهای بی‌اثر می‌رسند .

از سال دوم به یاد دارید که غیرفلزها در حالت جامد برخلاف فلزها معمولا شکننده بوده و رسانای الکتریسیته نیستند وازنظر شیمیایی اکسید آنها خواص اسیدی دارد .

همچنین درسال دوم دیدید که درهر گروه ازجدول تناوبی ازبالا به‌پائین خاصیت فلزی زیادتر شده وخاصیت غیرفلزی‌کاهش‌می‌یابد. بههمین علت دربیشتر گروههای غیرفلزی که دراین فصل بررسی خواهیم‌کرد ، عناصر پائین خانواده تا اندازه‌ای خاصیت فلزی نشان می‌دهند .

عناصر گروه هفتم ـ هالوژنها

۲ـ بررسی عمومی

این‌گروه شامل فلوئور ، کلر ، برم ، ید و استاتین می‌باشد . ازشیمی سال دوم به یاد دارید که این عناصر غیرفلزاتی هستند با فعالیت شیمیایی زیاد که آنهـا را هالوژن (نمك‌زا) می‌نـامند . هالوژنها به دلیل فعالیت شیمیایی زیادی که دارند ، درطبیعت فقط بصورت ترکیب یافت می‌شوند . هالوژنها به حالت‌آزاد اغلب سمی و خطرناك هستند درصورتی که ترکیبات آنها درتأمین سلامتی و

۱ـ به یاد داریدکه عناصر گروه سوم که در اربیتـال p یـك الکترون دارند، اغلب خاصیت آمفوتری نشان می‌دهند .

رفاه انسان نقش مهمی دارند . به‌عنوان مثال مایع فراری که برای ایجاد سرما در موتور یخچال مورد استفاده است وفریون نام دارد وبعضی از پلاستیکها ازترکیبات فلوئور می‌باشند. نمك طعام ، بسیاری از حشره‌کشها مانند .D.D.T ، مواد رنگبر ، برخی از مواد اسیدی وبعضی از پلاستیکها مانند .P.V.C دارای کلر هستند. درفیلم عکاسی وبرخی از داروهای آرام‌بخش ازترکیبات برم استفاده شده است. بالاخره تیروکسین ، ترکیب ید داری است که ازغدهٔ تیروئید ترشح می‌شود ودربسیاری از اعمال حیاتی نقش مهمی دارد .

برخی ازخاصه‌های هالوژنها را دربرنامه سال دوم بررسی کرده‌اید. با استفاده ازجدول زیر می‌توان برخی خواص این عناصر را توجیه کرد :

جدول مشخصات هالوژنها

	فلوئور F	کلر Cl	برم Br	ید I
عدد اتمی	۹	۱۷	۳۵	۵۳
رنگ درحالت گازی	زرد	زردمایل‌به‌سبز	قرمزقهوه‌ای	بنفش
حالت‌فیزیکی درشرایط‌عادی	گاز	گاز	مایع	جامد
آرایش الکترونی درخارجی‌ترین سطح‌انرژی	$-۲s^۲۲p^۵$	$-۳s^۲۳p^۵$	$-۴s^۲۴p^۵$	$-۵s^۲۵p^۵$
نخستین انرژی‌یونیزاسیون Kcal/mole	۴۰۱	۲۹۷	۲۷۳	۲۴۱
الکترونگاتیوی	۴	۳	۲/۸	۲/۵
شعاع اتمی (A°)	۰/۷۲	۰/۹۹	۱/۱۴	۱/۳۳
شعاع یونی (A°)	۱/۳۳	۱/۸۱	۱/۹۶	۲/۲۰
نقطه ذوب C°	-۲۲۳	-۱۰۲	-۷/۳	۱۱۳
نقطه جوش C°	-۱۸۸	-۳۴/۶	۵۸	۱۸۳
پتانسیل اکسیداسیون E°*	-۲/۸۷	-۱/۳۶	-۱/۰۶	-۰/۵۳

* این مقادیر برای نیمه واکنش $۲X^- \longrightarrow X_۲ + ۲e^-$ (اکسیداسیون یون هالید) می‌باشد .

بررسی جدول وتوجیه برخی تغییرات منظم وخواص هالوژنها ـ مقایسه آرایش الکترونی خارجی‌ترین سطح انرژی هالوژنها نشان می‌دهد که هریك ازاین عناصر یك الکترون کمتر از گاز بی‌اثر بعدی خود دارد . بههمین دلیل هالوژنها آمادگی زیادی برای دریافت یك الکترون وتشکیل یون هالید (هالوژنید) دارند .

پرسش ۱ـ بااستفاده‌ازجدول تناوبی گاز بی‌اثر بعدازهر یك از هالوژنها رامشخص کرده، آرایش الکترونی آن را رسم کنید .

الکترونگاتیوی زیاد و آسانی تبدیل اتمهای هالوژن (X) به یون‌هالید ($\bar{X}$) را می‌توان به کم بودن شعاع اتمی این عناصر ربط داد .

چنانکه درجدول ملاحظه می‌شود، تمایل اتمهای هالوژن‌به جذب‌الکترون وتشکیل یون‌هالید با زیاد شدن عدد اتمی کم می‌شود .

پرسش ۲ـ جدول صفحهٔ قبل نشان می‌دهد که با زیاد شدن عدد اتمی، شعاع اتمی نیز افزایش می‌یابد .

آیا می‌توانید علت این افزایش رابیان‌کنید؟ چه دلیلی می‌توان برای کم‌شدن الکترونگاتیوی این عناصر از فلوئور تا ید بیان‌کرد؟ چه دلیلی می‌توان برای کاهش تدریجی انرژی یونیزاسیون ارائه داد ؟ چرا نقطه‌جوش ونقطه ذوب هالوژنها از فلوئور تا ید افزایش می‌یابد ؟

پرسش ۳ـ اکسید شدن یون یدید وتبدیل آن به ید آسانتر است یـا اکسید شدن یون کلرید وتبدیل آن به کلر؟ چرا پتانسیل اکسیداسیون یون‌هالید ($\bar{X}$) بازیاد شدن عدد اتمی افزایش می‌یابد؟

پرسش ۴ـ ازسال دوم به یاد داریدکه فعالیت شیمیایی هالوژنهـا با زیاد شدن جرم اتمی کم می‌شود. **چگونه تغییرات** E° **درجدول** این موضوع را تأیید می‌کند ؟

پرسش ۵ـ از واکنشهای زیرهریك راکه انجام‌پذیر است، تکمیل وموازنه‌کنید. درهرمورد علت انجام‌پذیر بودن ویا انجام‌پذیرنبودن واکنش را ذکر کنید :


$NaCl + F_2 \longrightarrow$


$NaCl + Br_2 \longrightarrow$


$NaCl + I_2 \longrightarrow$


$KF + Cl_2 \longrightarrow$


$KBr + Cl_2 \longrightarrow$


$KI + Br_2 \longrightarrow$

پرسش ۶ـ باتوجه به اطلاعات داده شده درجدول و استفاده ازخصوصیات تناوبی عناصر آیا می‌توانید پیشگوییهایی درباره حالت فیزیکی ، انرژی یونیزاسیون ، الکترونگاتیوی و نقطه ذوب

استاتین انجام دهید ؟

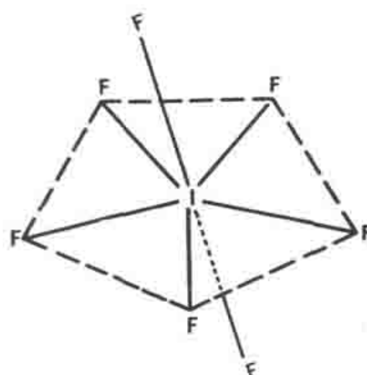
می‌دانید که هرچه تفاوت الکترونگاتیوی دوعنصر بیشتر باشد ، پیوند میان آنها خصلت یونی بیشتری دارد . هالوژنها به علت دارا بودن الکترونگاتیوی زیاد با بسیاری از فلزهـا می‌توانند نمکهای دوتائی (هالید فلزی) با خصلت یونی تولید کنند .

فعالیت ۱ـ با مراجعه به جدول الکترونگاتیوی (ضمیمه آخر کتاب) چند نمك هالید را مثال بزنید که خصلت یونی آنها زیاد باشد (برای مثال تفاوت الکترونگاتیوی دوعنصر آن از ۲ بیشتر باشد) .

کلر ، برم و ید می‌توانند با عنصرهای الکترونگاتیو ترازخود مانند اکسیژن وفلوئور ترکیب شوند و تولید ترکیبهای کووالانسی بنمایند . مثلا ید با فلوئور می‌تواند ترکیبی به فرمول IF_7 (هپتافلوئورید ید) تولید نماید. با توجه به آرایش الکترونی ید ($[Kr]\ 4d^{10}5s^25p^5$)، این عنصر برای آن که بتواند هفت ظرفیتی شود باید سه اربیتال از اربیتالهای خالی 5d خود را نیز مورد استفاده قراردهد . شکل زیر این مطلب را بخوبی توضیح می‌دهد :

آرایش الکترونی ید درحالت عادی بصورت زیر است :





می‌دانید که دربعضی شرایط عناصر می‌توانند با گرفتن مقدار کمی انرژی ، الکترونهای خود را به اربیتالهای خالی نزدیك منتقل کنند. این حالت را اصطلاحاً حالت تحریك شده یا برانگیخته می‌نامند. آرایش الکترونی ید را درحالت تحریك شده می‌توان بصورت زیر نوشت :



فعالیت ۴- ید علاوه‌بر هپتافلوئورید ید می‌تواند پنتافلوئورید ید (IF_5) و تری‌فلوئورید ید (IF_3) و مونو فلوئورید ید (IF) نیز تولید کند. آرایش الکترونی ید را هنگام تشکیل این ترکیبات معین کنید و توضیح دهید که درهرمورد چند اربیتال d درتشکیل پیوند شرکت می‌کند .

پرسش - توضیح دهید که چرا فلوئور بر خلاف عنصرهای دیگر خانواده خود نمی‌تواند عددهای اکسیداسیون ‎+۱ ، ‎+۳ ، ‎+۵ و ‎+۷ داشته باشد ؟

۴- تهیه و برخی خواص کلر

می‌دانیم که هالوژنها در طبیعت به‌صورت یون هالید درهالیدهای فلزی وجود دارند . برای آزادکردن آنها ازاین ترکیبات، باید یون هالید ($\overline{X}$) را اکسید کرد تا اتمهای هالوژن آزاد شده بتوانند با یکدیگر ترکیب شوند وتولید مولکول دواتمی (X_2) بنمایند . اکسیداسیون یون هالید ممکن است به وسیله مواد شیمیایی یا الکتریسیته صورت گیرد . مثلا برای تهیه کلر در آزمایشگاه می‌توان ازاثرمحلول اسید کلریدریك غلیظ بر دی اکسید منگنز استفاده کرد . دراین واکنش علاوه بر کلر ، آب وکلرید منگنز (II) نیز تولید می‌شود .

تمرین - معادله شیمیایی واکنش اثراسیدکلریدریك بر دی اکسید منگنز رانوشته و با مشخص کردن عنصرهای اکسید شده و احیا شده و محاسبه تغییر درجه اکسیداسیون آنها ، معادله واکنش را موازنه کنید .

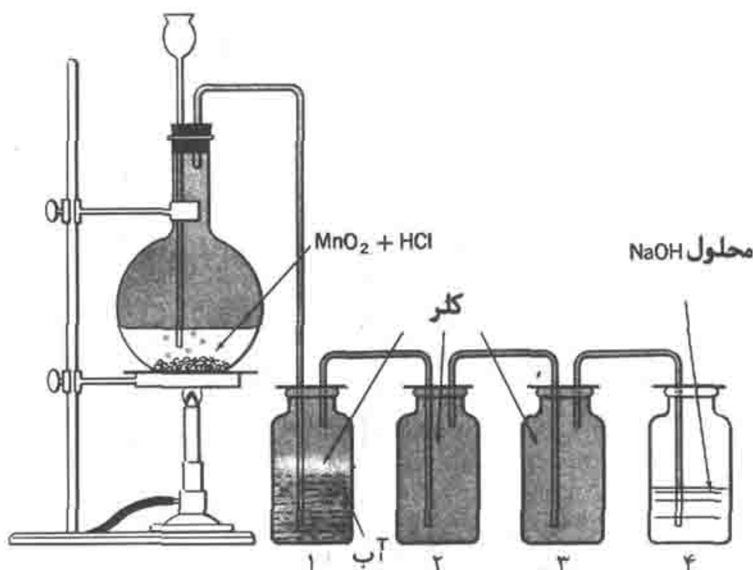
چنان که می‌دانیدکلر را درصنعت از الکترولیز محلول نمك طعام بدست می‌آورند.

آزمایش- (این آزمایش به وسیله دبیر وبه‌کمك دونفر از دانش‌آموزان انجام می‌گیرد.)

توجه - چنان که درسال دوم گفته شدگاز کلربسیارسمی است ونبایدآنرا به بینی ودهان خود نزدیك کنیم . هر گاه برحسب اتفاق اندکی ازآن تنفس شده بوئیدن پنبه آغشته به محلول آمونیاك می‌تواند اثر آنرا تا اندازه‌ای ازبین ببرد .

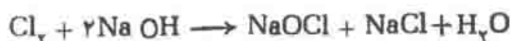
ابزار ومواد مورد نیاز - دستگاهی مطابق شکل صفحهٔ بعد، محلول غلیظ اسیدکلریدریك ، دی‌اکسید منگنز. دستگاه را مطابق شکل سوار کرده و اسیدکلریدریك راکم‌کم بر دی‌اکسید منگنز اثردهید.

درشیشهٔ شمارهٔ ۱ مقداری گاز کلر درآب حل می‌شود وآب‌کلر به دست می‌آید. مازادکلر در شیشه‌های شمارهٔ ۲ و ۳ جمع‌آوری می‌گردد . محلول سود موجود در شیشهٔ شمارهٔ ۴ نیز باقیمانده گاز کلر را جذب می‌کند و مانع پراکنده شدن آن در فضای اطاق وآلودگی هوا می‌گردد .



دستگاه تهیه وجمع‌آوری گازکلر از اثر اسیدکلریدریك بر دی اکسید منگنز

تمرین ۱ـ سود وکلر طبق واکنش زیر بریکدیگر اثرمی‌کنند ومحلولی تولید می‌کنند که در تجارت به‌نام آب ژاول معروف است :



$$Cl_۲ + ۲NaOH \longrightarrow NaOCl + NaCl + H_۲O$$

در واکنش فوق چه عنصری اکسید وچه عنصری احیا شده است ؟

تمرین ۲ـ راه ساده‌تر تهیه گازکلر در آزمایشگاه اثردادن محلول غلیظ اسید کلریدریك بر پرمنگنات پتاسیم است. محصولات دیگراین واکنش، کلرید پتاسیم، کلرید منگنز (II) وآب است . معادله واکنش را نوشته و با استفاده ازتغییر عدد اکسیداسیون آن را موازنه کنید :



$$KMnO_۴ + \cdots\cdots \longrightarrow \cdots\cdots + \cdots\cdots + \cdots\cdots + \cdots\cdots$$

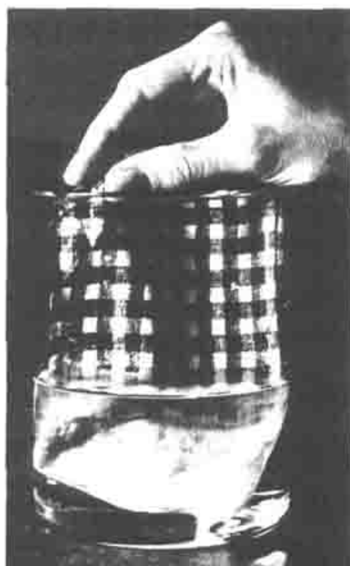
آزمایشهایی باکلر ـ درسال دوم بابرخی خواص کلر آشنا شدید . اکنون با استفاده ازگازکلر جمع‌آوری شده در شیشه‌های شمارهٔ ۲ و محلول آب کلر بدست آمده درشیشهٔ شمارهٔ ۱ می‌توانید آزمایشهای زیر را انجام دهید وگزارش‌کار آزمایشها را همراه با پاسخ پرسشهای موجود در متن کتاب ، در دفترچه آزمایشگاه خود بنویسید .

ابزار ومواد مورد نیاز ـ لولهٔ آزمایش ، دستگاه تهیهٔ ئیدروژن ، نخ یا پارچهٔ رنگی ، سیم نازك آهنی، فلزسدیم ، شمع معمولی ، کاغذ تورنسل ، محلول نیترات نقره ، گلبرگ گل‌سرخ، گازکلر ومحلول آن (برای‌پرکردن لوله‌های کوچك آزمایش ازگازکلر، می‌توانیدآنها را به‌جای شیشهٔ شمارهٔ ۱ در دستگاه تهیهٔ کلر قراردهید) .

آزمایش ۱ـ یك لولهٔ آزمایش کوچك را ازگازکلر پرکرده واندکی آب (تقریباً تا ارتفاع

یك سانتیمتر) درآن‌بریزید. دهانه لوله را باشست خود بگیرید و به شدت تکان دهید. آیا احساس می‌کنید که شست شما اندکی به درون لوله کشیده می‌شود ؟ چه‌نتیجه‌ای ازاین آزمایش می‌گیرید ؟ آیا گاز کلر درآب محلول است ؟

آزمایش ۲ـ یك تکه‌پارچه‌رنگی را خیس کنید و در لولهٔ گاز کلر وارد کنید دهـانهٔ لوله را با یك چوب‌پنبه ببندید وبگذارید درحدود ۵ دقیقه به‌حال‌خود باقی‌بماند . پارچه چه تغییری کرده است، چه‌نتیجه‌ای می‌گیرید ؟



رنگبری‌پارچهٔ نخی به‌وسیلهٔ کلرموجود درآب ژاول

آزمایش ۳ـ یك سرسیم نازك آهنی را باگیره نگه داشته وسردیگر آن را روی شعله گداخته کنید وفوراً درلولهٔ آزمایش محتوی گاز کلر واردکنید. آیا واکنشی انجام می‌گیرد؟ این واکنش گرمازا یا گرماگیر است؟ اگرمادهٔ تولید شده دراین‌آزمایش راکلرید آهن (III) بدانیم معادله واکنش را بنویسید و با استفاده ازتغییر عدد اکسیداسیون آنرا موازنه‌کنید :



.... + ... ⟵ ....

دراین لوله‌آزمایش اندکی‌آب بریزید وکمی‌آنرا تکان بدهید، محلول بدست‌آمده چه‌رنگی دارد ؟

آزمایش ۴ـ یك تکه‌کوچك سدیم را روی یك‌قطعه پنبه‌نسوز (توری پنبه‌نسوز) قراردهید و به‌کمك شعله آن را گرم‌کنید تا ذوب شود ویك لولهٔ آزمایش محتوی گاز کلر را به سرعت روی‌آن بر گردانید ، معادله واکنش انجام شده را بنویسید .



...... + ... ⟵ .....

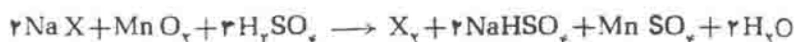
آزمایش ۵ـ گاز ئیدروژن را که از لولهٔ باریکی بیرون می‌آید شعله‌ورکنید (با طرز تهیهٔ

ئیدروژن درسالهای گذشته آشنا شده‌اید) و دریك لولهٔ آزمایش پر ازگاز کلر واردکنید. آیا شعله خاموش می‌شود؟ چرا؟ پس ازپایان‌آزمایش، یك‌كاغذ تورنسل خیس را جلوی دهانهٔ لولهٔ آزمایش بگیرید. چه‌تغییری مشاهده می‌کنید؟ معادله واکنش را بنویسید:



۴- تهیه وخواص سایرهالوژنها

هر گاه محلول هریك از اسیدهای هالوژن‌دار در دسترس باشد می‌توانیم مانندآنچه درمورد کلر عمل‌کردیم، اسید هالوژن‌دار را بـریك اکسیدکننده مناسب اثردهیم و به هالوژن مورد نظر برسیم. درعمل به‌جای اسید هالوژن‌دار ازمخلوط اسید سولفوریك غلیظ ویك هالید استفاده می‌کنند. تهیه فلوئور بـا این روش ممکن نیست وفقط از راه الکترولیز می‌توان آنرا به‌دست‌آورد. تهیه عمومی هالوژنها را می‌توان با واکنش زیرنشان داد:



$$2NaX + MnO_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow X_2 + 2NaHSO_4 + MnSO_4 + 2H_2O$$

پرسش ۱- با مراجعه به جدول پتانسیل اکسیداسیون استاندارد (ضمیمه‌آخرکتاب) توضیح دهید چرا تهیه فلوئور به‌کمك مواد اکسیدکننده باروش بالا عملی نیست.

فلوئور وترکیبات آن_ فلوئور گازی است بسیار سمی که درصنعت آنرا از الکترولیز محلولی که ازحل‌کردن فلوئورید پتاسیم در فلوئورید ئیدروژن مایع بدست‌آمده است تهیه می‌کنند. (فرمول این محلول را به‌صورت KF، HF یا KHF_2 نشان می‌دهند).

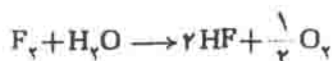
پرسش ۲- با استفاده از جدول پتانسیل اکسیداسیون استاندارد و مفهوم رقابت مواد برای الکترون دهی بگوئیدکه چرانمی‌توان از الکترولیزمحلول فلوئورید ئیدروژن درآب، گاز فلوئور تهیه‌کرد؟ واکنشهای الکترولیز محلول فلوئورید ئیدروژن درآب را بنویسید ومحصولات عمل را نام ببرید.

امروزه فلوئوردرصنعت به‌صورتهای گوناگون به‌کارمی‌رود. فرئونها (مانند CF_2Cl_2) که مواد بی‌اثری‌هستنددر موتوریخچالها به‌عنوان سردکننده مصرف می‌شوند. همچنین ازاین مواد در موارد گوناگون به عنوان حامل مواد در «اسپری»ها (Spray) مانند حشره‌کشها، رنگپاشها، کفهای ریش‌تراشی و فیکساتور مو، استفاده می‌کنند. ازآنجاکه این گونه مواد درطبیعت ازبین نمی‌روند و به‌وسیله هیچ‌باکتری تجزیه‌نمی‌شوند، جزء موادآلوده‌کننده محیط زیست‌به‌شمارمی‌روند. هم‌اکنون توصیه‌هایی به عمل‌آمده است‌که ازمصرف آنها در «اسپری»هـا خودداری شود. تفلون (Teflon) نوعی پلاستیك مقاوم درمقابل حرارت است‌که به‌صورت پوشش نازکی روی ظروف‌آشپزخانه به‌کار می‌رود و از زنگ‌زدن آنها جلوگیری می‌کند. این ماده ترکیبی ازکربن و فلوئور می‌باشدکه

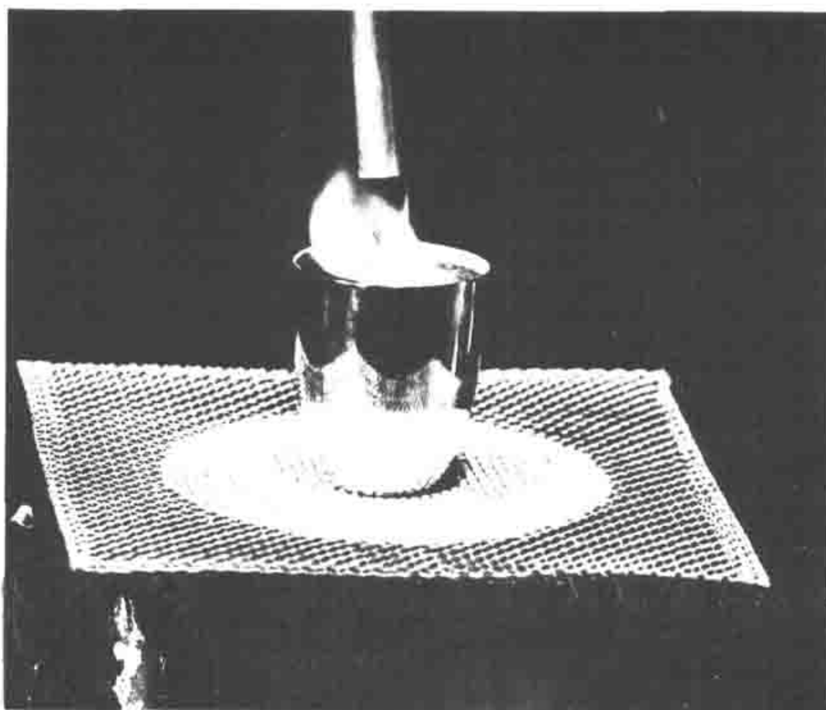
می‌توان فرمول آن را به‌صورت $(-\underset{F}{\overset{F}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-)_n$ نمایش داد .

فعالیت شیمیایی فلوئور خیلی بیشتر از کلر است. مثلاً درمورد کلر دیدیم که در آب حل می‌شود و واکنش شدیدی صورت نمی‌گیرد (واکنش انجام شده سریع نیست) ولی اگر گاز فلوئور را در آب وارد کنیم مطابق شکل شعله‌ور می‌شود .

واکنش انجام یافته را می‌توان به‌صورت زیر نوشت :



$$F_2 + H_2O \longrightarrow 2HF + \frac{1}{2} O_2$$



برم و ترکیبات آن ـ درصنعت برم را به‌وسیلهٔ وارد کردن گاز کلر در آب دریا به‌دست می‌آورند. برم در آب دریا به‌صورت یون برمید وجود دارد .



$$2Br^- + Cl_2 \longrightarrow 2Cl^- + Br_2$$

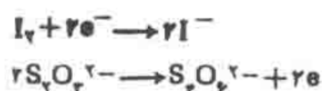
تقریباً ازهرچهارده تن آب دریا یک کیلوگرم برم به‌دست می‌آید . قسمت عمدهٔ برم برای تهیهٔ برمید اتیلن ($C_2H_4Br_2$) به‌کار می‌رود . این ماده را به بنزین اتومبیل می‌افزایند تا هنگام

سوختن بنزین در موتور مانع تشکیل رسوب ترکیبات سرب در موتور اتومبیل گردد[1] (به‌یاد دارید که برای بهسوزی بنزین به آن ترکیبی به نام تترا اتیل سرب [$(C_2H_5)_4Pb$] اضافه می‌کنند) .

ید و یدومتری ـ ید به عنوان ضد عفونی کننده (تنتورید ، محلول ید در الکل است) ، و به‌مقدار کم همراه نمك طعام به صورت یدید سدیم (نمك طبی یددار درحدود ۰/۰۲ درصد یدیدسدیم همراه دارد) مصرف می‌شود. ترشحات غدهٔ تیروئید (تیروکسین) ترکیب یدداری است که درفعالیت سلولهای بدن نقش مهمی دارد . کمبود ید درغذای انسان باعث بیماری گواتر می‌شود .

یدومتری ـ چون نیمه واکنش $2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$ با E° معادل ۰/۵۳ـ درمیانه‌های جدول پتانسیل اکسیداسیون استاندارد قرار دارد می‌تواند به عنوان اکسیدکننده و احیاکننده عمل کند . یعنی یون یدید می‌تواند باازدست دادن الکترون به اکسیدکننده‌های پائینتر ازخود درجدول، E° آنهارا احیاکند. با اثر احیاکنندگی یون I^- در واکنش $2I^- + Cl_2 \longrightarrow I_2 + 2Cl^-$ آشناهستیم. برعکس ید قادر است که الکترون از احیاکننده‌های بالاتر ازخود بگیرد و آنها را اکسید نماید ، مثال آشنای این واکنش نیز ترکیب ید با پودرآلومینیم است : $2Al + 3I_2 \longrightarrow 2AlI_3$

آمادگی ید برای مبادلهٔ الکترون، مبنای یك سلسله سنجشهای آزمایشگاهی است که یدومتری نامیده می‌شوند. یدومتری معمولاً به سنجشهائی گفته می‌شود که در آن یك مادهٔ اکسیدکننده از یك محلول یدید پتاسیم ، ید آزاد می‌کند و ید آزاد شده را معمولا در مجاورت چسب نشاسته با یك محلول دارای غلظت معین از تیوسولفات سدیم می‌سنجند. احیای ید و اکسید شدن یون تیوسولفات طبق نیمه‌واکنشهای زیرصورت می‌گیرد :



$$I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^-$$

$$2S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2e$$

ازجمع دونیمه واکنش بالا ، واکنش موازنه شده زیر به دست می‌آید :



$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

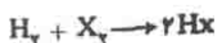
تمرین ـ مقداری یدید پتاسیم را درآب حل کرده واندکی اسید سولفوریك افزوده‌ایم . سپس چند قطره چسب نشاسته ریخته و مقدارکافی محلول پراکسیدئیدروژن اضافه کرده‌ایم . برای بی‌رنگ کردن محلول آبی رنگ حاصل ۱۰۰cc محلول تیوسولفات سدیم دسی‌نرمال مصرف شده است . تعیین کنید وزن یدیدپتاسیم اولیه را .

---

۱ ـ نتیجه این عمل را می‌توان برمید سرب ($PbBr_2$) دانست که همراه گازهای حاصل از سوختن بنزین درهوا پراکنده شده باعث آلودگی هوا می‌گردد . به نظرمی‌رسد که انسان ترجیح داده است ، ترکیبات سرب در بدن او رسوب کند ولی در موتور اتومبیل رسوب نکند .

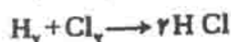
۵ـ هالیدهای ئیدروژن

برای تهیهٔ هالیدهای کلروفلوئور می‌توان از ترکیب مستقیم هالوژن وئیدروژن استفاده کرد،



$H_2 + X_2 \longrightarrow 2Hx$

مثلاً برای تهیهٔ کلریدئیدروژن ازهمین روش استفاده می‌کنند :



$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2H\,Cl$

روش دیگر تهیهٔ این هالیدها اثر اسیدسولفوریك برهالیدهای فلزی است :



$Na\,X + H_2SO_4 \longrightarrow Na\,HSO_4 + Hx$

تمرین ۱ـ شکل دستگاه مناسبی را رسم کنید که بتوان در آن از اثر اسیدسولفوریك برنمك طعام ، کلرید ئیدروژن تهیه کرد . واکنش لازم را بنویسید .

تمرین ۲ـ جدول زیر نقطه‌جوش هالیدهای ئیدروژن را نشان می‌دهد

فرمول هالید ئیدروژن	HF	H Cl	H Br	HI
نقطه‌جوش (c°)	۱۹/۴	−۸۵/۱	−۶۶/۷	−۳۵/۴

دماهای جوش را به درجه کلوین تبدیل کنید و نمودار تغییرات نقطه‌جوش این هالیدها را برحسب عدد اتمی هالوژن رسم کنید . علت نظم وبی‌نظمی به دست‌آمده درنمودار را توجیه کنید .

آزمایشهای مختلف نشان داده است که میانگین جرم مولکولی گاز فلوئورید ئیدروژن در دمای معمولی درحدود ۵۰ است. چون جرم مولکولی HF برابر ۲۰ است ، پس باید قبول کرد که فلوئورید ئیدروژن درحالت گازی به صورت مولکولهای H_2F_2 و H_3F_3 به نسبت مساوی است . دراین مورد جرم مولکولی آنها بترتیب ۴۰ و ۶۰ می‌شود . این مطلب می‌رساند که حتی درحالت گازی ، بین مولکولهای HF پیوند ئیدروژنی وجود دارد .

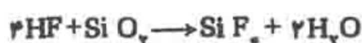
تمرین ۳ـ آزمایشهای مربوط بەفلوئورید ئیدروژن مایع نشان می‌دهد که جرم مولکولی آن درحدود ۱۲۰ است. تعیین کنید درحالت مایع چند مولکول HF با پیوند ئیدروژنی بهم‌پیوسته‌اند؟

۶ـ ئیدراسیدهای هالوژن‌دار

ازحل کردن هالیدهای ئیدروژن درآب محلولهائی بدست می‌آیند که خاصیت اسیدی دارند. درسال گذشته با چگونگی حل شدن و یونیزه شدن گاز کلرید ئیدروژن درآب آشنا شدید وازخواص اسید کلریدریك به اندازه کافی آگاهی دارید. محلول اسید فلوئوریدریك تنها اسیدی است که می‌تواند برشیشه اثر کند. ماده‌اساسی ومهم درساختمان شیشه SiO_2 (سیلیس یادی‌اکسید سیلیسیم[1])

۱ــ فرمول شیشه را معمولاً به صورت $6SiO_2 , CaO , M_2O$ می‌نویسند که M یك فلز قلیائی است .

می‌باشد. واکنش اثر اسید فلوئوریدریك برسیلیس را می‌توان بصورت زیرنوشت:



$$4HF + SiO_2 \longrightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

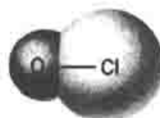
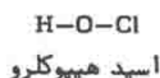
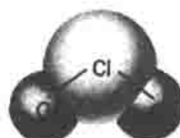
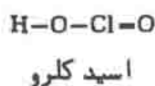
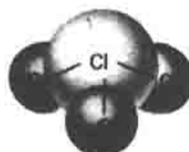
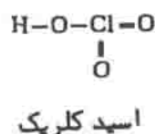
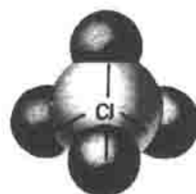
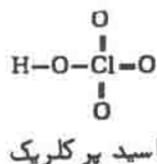
برای نگهداری اسید فلوئوریدریك از ظروفی که پوشش تفلونی دارند استفـاده می‌کنند

می‌دانید که اسیدکلریدریك درمعدهٔ انسان وجود دارد و به هضم غذا کمك می‌کند. این اسید یکی از اسیدهای مهم آزمایشگاه است .

فعالیت آزمایشگاهی ــ محلول رقیق اسیدکلریدریك را برهریك از مـواد زیر اثردهید و نتیجه آزمایشها را همراه با واکنشهای انجام شده در دفترچه آزمایشگاه خود یادداشت‌کنید : محلول ئیدروکسید سدیم ، اکسیدکلسیم ،کربنات‌کلسیم ، تکه‌های روی ، تکه‌های آهن ، ذرات مس .

۷ـ اکساسیدهای هالوژنها

تمام هالوژنها بجز فلوئور اکساسیدهائی‌تولید می‌کنندکه محلول‌آنها درآب خاصیت‌اسیدی دارد . درجدول زیر ، نام وفرمول مولکولی ، همچنین فرمول ساختمانی وشکل فضایی هریك از اکساسیدهای کلر دیده می‌شود .

مدل فضا پرکن آنیون	فرمول ساختمانی ونام اسید	فرمول مولکولی اسید
	 اسید هیپوکلرو	HOCl
	 اسید کلرو	HOClO
	 اسید کلریک	$HOClO_2$
	 اسید پرکلریک	$HOClO_3$

توجه شود که فرمول ساختمانی ارائه شده نمایش دقیقی از نوع پیوندها میان اتمهای کلر و اکسیژن بشمار نمی‌رود . برای سادگی میتوان تعدادی پیوند داتیو ویك پیوندکووالانسی برای آنها در نظر گرفت . پیوند داتیو با فلش کوچك نشان داده شده است .

بنابراین فرمول ساختمانی HOClO و $HOClO_2$ و $HOClO_3$ بصورت زیر نیزنشان داده میشود :










علت خاصیت اسیدی آن است که چون اکسیژن الکترونگاتیو است ، تمایل شدیدی به جذب الکترون دارد .

این الکترون ممکن است از کلر یا ئیدروژن جذب شود . چون الکترونگاتیوی ئیدروژن از کلر کمتر است، درنتیجه اکسیژن الکترون مشترك بین خود وئیدروژن را بەنسبت بیشتری‌جذب می‌کند. این موضوع باعث می‌شود که با حل شدن و یونیزه شدن این ماده درآب محلول خاصیت اسیدی پیداکند .



$HOCl \rightleftarrows H^+ + OCl^-$ $K_A = ۵/۶ \times ۱۰^{-۸}$

کوچك بودن مقدار ثابت اسیدی (K_A) نشانه ضعیف بودن این اسید می‌باشد .

درجدول زیرمقادیر K_A برای اکساسیدهای کلر همراه با عدد اکسیداسیون کلر درهر مورد نشان داده شده است .

نام اسید	اسید هیپوکلرو	اسید کلرو	اسید کلریك	اسید پرکلریك
فرمول اسید	HClO	$HClO_2$	$HClO_3$	$HClO_4$
K_A	$۵/۶ \times ۱۰^{-۸}$	۱×۱۰^{-۲}	زیاد	خیلی زیاد
عدد اکسیداسیون کلر	۱+	۳+	۵+	۷+

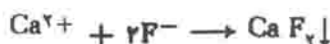
چنانکه ملاحظه می‌شودبا افزایش‌تعداد اتمهای اکسیژن که منجر به زیاد شدن عدداکسیداسیون کلر در اکسا‌سید مربوط شده است، برقدرت اسیدی افزوده می گردد . یك توجیه ساده برای این نظام آن است که چون اکسیژن یك عنصر الکترونگاتیو قوی است ، با زیاد شدن تعداد آن برمیزان حذب الکترون ازاتم‌مرکزی اضافه می‌شود . به این ترتیب بار مثبت کلر افزایش می‌یابد(افزایش بارمثبت به‌صورت زیاد شدن عدد اکسیداسیون جلوه می‌کند) وبرمیزان جذب جفت‌الکترون‌موجود درپیوند میان ئیدروژن و اکسیژن به سمت اکسیژن افزوده می گردد با این ترتیب آمادگی این پیوند برای شکسته شدن و آزادکردن پروتون بیشتر می‌شود .



مطابق شکل زیاد شدن تعداد اکسیژن ، باعث افزایش‌کشش الکترونی و زیاد شدن‌قدرت اسیدی می گردد .

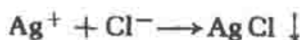
۸ ـ طرز شناختن آنیون هالید در محلول

۱ ـ فلوئورید ـ یون F^- می‌تواند با یون Ca^{2+} رسوب سفیدرنگ CaF_2 تولید کند که‌این رسوب دراسیدسولفوریك رقیق ، نامحلول است :



$$Ca^{2+} + 2F^- \longrightarrow CaF_2\downarrow$$

۲ ـ کلرید ـ یون Cl^- بایون Ag^+ رسوب‌سفیدرنگ $AgCl$ تولیدمی کند که‌دراسیدنیتریك نامحلول است :



$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl\downarrow$$

۳ـ برمید ویدید ـ چون فعالیت شیمیایی برم و ید از کلر کمتر است، همان‌طوری‌که درسال دوم دیدید اگر به محلول برمید یـا یدید ، آب‌کلر اضافه‌کنیم ، برم یا ید آزاد می‌شود که اگر به محلول‌حاصل‌تترا کلرید کربن افزوده وهم‌بزنیم، برم درتترا کلرید کربن حل می‌شود وقرمزرنگ می گردد، ید نیز پس‌ازحل شدن درتترا کلرید کربن محلول بنفش رنگی تولید می‌کند .



$$2Br^- + Cl_2 \longrightarrow 2Cl^- + Br_2$$ قرمز در تترا کلرید کربن



$$2I^- + Cl_2 \longrightarrow 2Cl^- + I_2$$ بنفش در تترا کلرید کربن

عناصر گروه ششم

۹ـ بررسی عمومی

این گروه شامل اکسیژن ، گوگرد ، سلنیم ، تلوریم و پولونیم می‌باشد . اکسیژن اولین عنصر

این خانواده نیز ازنظر خواص فیزیکی و شیمیایی تا اندازهٔ زیادی با سایرعناصر گروه تفاوت دارد و اهمیت آن برای موجودات زنده بر کسی پوشیده نیست . این عنصر درحدود ۵۰ درصد وزن قشرزمین را تشکیل می‌دهد .

گوگرد وترکیبهای آن نیزدرطبیعت فراوان است. بسیاری ازسنگهای معدنی فلزها به‌صورت سولفید فلز وجود دارند. گچ سنگ یکی دیگر از ترکیبهای گوگرد است . گوگرد وترکیبهای آن درساختن بسیاری ازفرآورده‌های صنعتی‌ماننده‌کائوچو وکودهای شیمیایی به‌کارمی‌رود . جدول زیر برخی خواص عمومی عناصر این خانواده را نشان می‌دهد .

	اکسیژن O	گوگرد S	سلنیم Se	تلوریم Te
عدد اتمی	۸	۱۶	۳۴	۵۲
حالت‌فیزیکی‌درشرایط‌عادی	گاز	جامد	جامد	جامد
رنگ	بی‌رنگ	زرد	خاکستری	خاکستری
آرایش الکترونی درخارجی‌ترین‌سطح‌انرژی	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$
انرژی یونیزاسیون E_1	۳۱۴	۲۳۸	۲۲۵	۲۰۸
الکترونگاتیوی	۳/۵	۲/۵	۲/۴	۲/۱
شعاع اتمی A°	۰/۶۶	۱/۰۴	۱/۱۷	۱/۳۷
شعاع یونی A° (یون X^{2-})	۱/۴۰	۱/۸۴	۱/۹۸	۲/۲۱
نقطه ذوب $^\circ C$	۲۱۹-	۱۱۹	۲۲۰	۴۵۰
نقطه جوش $^\circ C$	۱۸۳-	۴۴۵	۶۸۰	۱۳۹۰
وزن‌حجمی (گرم‌برسانتیمتر مکعب)	۱/۱۴ (درحالت‌مایع)	۲/۰۷ (هشت‌وجهی)	۴/۷۹	۶/۲۴

بررسی برخی تغییر خواص عناصر و سعی درتوجیه آنها ـ چنان‌که ملاحظه می‌شود دراین گروه ازعناصر نیز تغییرات خواص نسبتاً منظم است. برای مثال ، با افزایش عدد اتمی انرژی یونیزاسیون کم می‌شود و وزن حجمی افزایش می‌یابد .

پرسش ۱ـ با افزایش عدد اتمی ، چه‌تغییری در الکترونگاتیوی روی می‌دهد ؟ یك توجیه برای پاسخ خود بیان‌کنید .

پرسش ۲ـ با افزایش عدد اتمی نقطه‌های ذوب وجوش چه‌تغییری می‌کنند؟ یك توجیه برای پاسخ خود بیان‌کنید .

پرسش ۳ـ با استفاده ازجدول تناوبی عناصر ، آرایش الکترونی‌گاز بی‌اثر هم دورهٔ هریك ازعناصر گروه ششم را بنویسید . چند الکترون باید به هریك از عناصر این‌گروه اضافه شود تا به آرایش الکترونی‌گاز بی‌اثر بعد ازخود برسد ؟

پرسش ۴ ـ چرا شعاع یونی این عناصر از شعاع اتمی آنها بیشتر است ؟

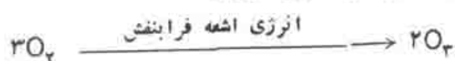
در این‌گروه ازعناصر ، اکسیژن و گوگرد مثالهای خوبی برای عناصر غیرفلزی هستند . خواص غیرفلزی درعناصر بعدی گروه به تدریج کم می‌شود و برمیزان خواص فلزی افزوده‌میگردد. پولونیم‌که عنصری رادیوا کتیو و بسیارکمیاب است خواص فلزی آشکاری از خود نشان می‌دهد .

۱۰ ـ اکسیژن و ازن

در شیمی سال اول ضمن حرارت دادن کلرات‌پتاسیم و تهیه اکسیژن ، خواص این‌گاز را مورد مطالعه قرار دادید . در فصل اول کتاب سال دوم نیز تهیه این‌گاز و واکنش آن با چند فلز و غیرفلز بررسی شد. درفصل سوم همان‌کتاب نیزبا ساختمان مولکول اکسیژن وآرایش الکترونها درآن آشنا شدید . درسال گذشته نیز دیدیدکه اکسیژن در تمام ترکیبها (به جز F_2O) دارای عدد اکسیداسیون منفی میباشد و همچنین دربسیاری از واکنشهای الکترولیزدر محلول آبی ، اکسیژن درآندآزاد میشود. ازاین‌بررسیهادانستیدکه‌اکسیژن‌به‌صورت‌مولکول دواتمی وجود دارد. این‌عنصر می‌تواندبه‌صورت مولکولهای‌سه‌اتمی (O_3) نیزوجود داشته‌باشدکه‌آنراگاز ازن (Ozone)می‌نامند. O_2 و O_3 دو شکل مختلف از عنصر اکسیژن هستند . در این مبحث پی خواهید بردکه‌گوگردنیز چند شکل مختلف دارد . اشکال مختلف مولکولی یا بلوری یك عنصر را آلوتروپی (Allotropy) آن عنصر می‌نامند . برای مثال گفته می‌شودکه O_2وO_3 دوآلوتروپ از عنصر اکسیژن هستند . در آینده خواهید دیدکه برخی عناصر دیگر نیز آلوتروپهائی به گونه‌های مختلف دارند. گاز ازن‌در

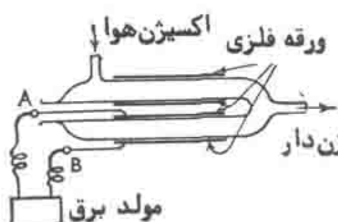


طبقات بالای جو از تأثیر اشعه فرابنفش خورشید بر اکسیژن به وجود می‌آید :



$$3O_2 \longrightarrow 2O_3$$

مقدار زیاد اشعه فرابنفش خطرناك است ، و اگر به‌نسبت زیاد به‌زمین برسد به موجودات زنده آسیب فراوان می‌رساند . مثلاً یکی از عوامل مهم آفتاب زدگی و سوختن پوست بدن تأثیر مستقیم این اشعه بر بدن می‌باشد. خوشبختانه در نتیجه تبدیل اکسیژن به ازن قسمت عمدهٔ این اشعه جذب شده و از رسیدن آن به‌سطح زمین جلوگیری می‌شود . درمواقع رعد وبرق نیز مقداری از اکسیژن هوا به ازن تبدیل می‌شود. درصنعت برای تهیه ازن ، درهوا یا اکسیژن تخلیهٔ الکتریکی برقرار می‌کنند .



روش زیمنس برای تهیهٔ ازن . گاز اکسیژن از میان دو لولهٔ هم محور عبور می‌کند. برخی مولکولهای O_2 هنگام عبور از ناحیه‌ای که تخلیهٔ الکتریکی در آن صورت‌گرفته است به O_3 تبدیل می‌شوند .

خاصیت اکسیدکنندگی ازن از اکسیژن خیلی بیشتر است به طوری‌که می‌تواند نقره را به اکسید قهوه‌ای رنگ آن تبدیل کند . از خواص مهم ازن، خاصیت میکروب کشی آن است به‌همین علت گاهی اوقات از آن برای ضد عفونی کردن هوای سالنها و همچنین آب استفاده می‌کنند . در ترکیب ازن با مواد دیگر معمولا فقط یکی از اکسیژنها در واکنش شرکت میکند ، مثلا در مورد ترکیب نقره با ازن ، واکنش را می‌توان به صورت زیر نوشت :



$$2Ag + O_3 \longrightarrow Ag_2O + O_2$$

۱۱ ـ گوگرد

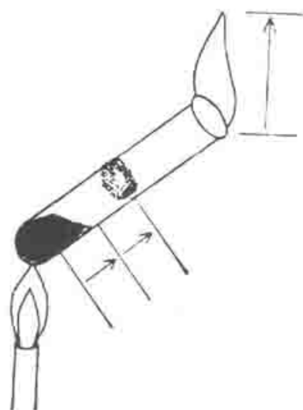
در طبیعت در معادن سطحی یا عمقی زمین به حالت آزاد وجود دارد . ترکیبات آن نیز درگازهای نفتی موجود است . درکشور ما با استفاده ازهمین گازها، گوگرد تهیه میکنند. گوگرد ماده‌ای است زرد رنگ، جامد و شکننده که قابلیت رسانائی گرمائی و الکتریکی آن بسیار کم‌است.

اثر حرارت بر گوگرد ـ مقدارکمی (در حدود یك قاشق چایخوری) گوگرد را در یك لولهٔ آزمایش بریزید. لولهٔ آزمایش را با گیره روی شعله گرفته و به ملایمت حرارت دهید. مشاهده خواهیدکردکه براثرحرارت به مایع زرد مایل بقهوه‌ای که چسبندگی آن کم است تبدیل‌می‌شود . با حرارت دادن بیشتر، مشاهده می‌شودکه در دماهای بالاتر تدریجاً برچسبندگی این مایع‌افزوده می‌گردد و رنگ آن به قرمز تیره مبدل می‌شود . هرگاه دما به بالاتر از $200°$ برسد ، مجدداً چسبندگی کم می‌شود . دماهای بالاتر باعث تبخیر گوگرد می‌گردد . اگر بالئی/را به طورمعکوس

روی دهانهٔ لولهٔ آزمایش بگیریم، می‌بینیم که بخارات گوگرد روی بدنه داخلی آن به صورت پودر جامد زرد رنگی می‌نشیند (گل گوگرد) .

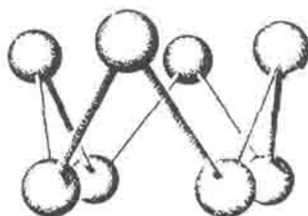
در این آزمایش برای جلوگیری از پراکنده شدن ذرات جامد گوگرد در هوا بهتر است شعله‌ای را به دهانهٔ لولهٔ آزمایش نزدیک کنید تا بخارات گوگرد بسوزد .

تمرین ـ در شکل زیر نام و نوع تغییری را که درهر قسمت لولهٔ آزمایش صورت می گیرد درکنار پیکانها بنویسید .

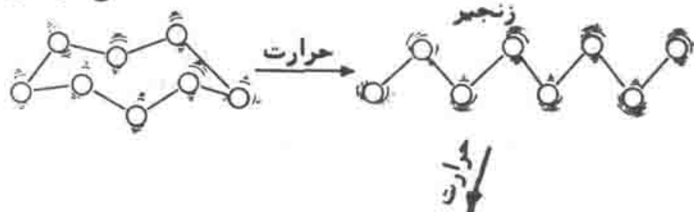


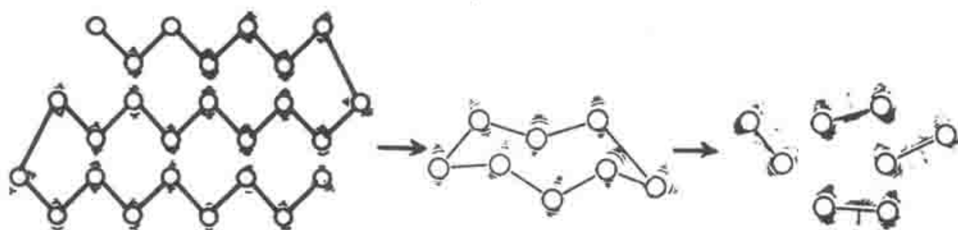
توجیه تغییرات غیرعادی گوگرد هنگام ذوب ـ ذوب شدن اولیه گوگرد بر اثر گرمای کم نشانه‌ای از وجود نیروهای جاذبه ضعیف واندروالسی میان مولکولهای آن می‌باشد. هریك ازمولکولهای گوگرد در ساختمان بلورین آن مطابق شکل زیر به صورت حلقه S_8 می‌باشد. با افزایش دما ، برانرژی



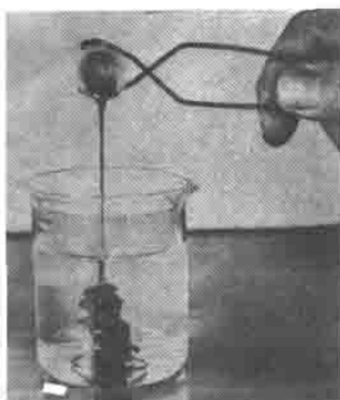


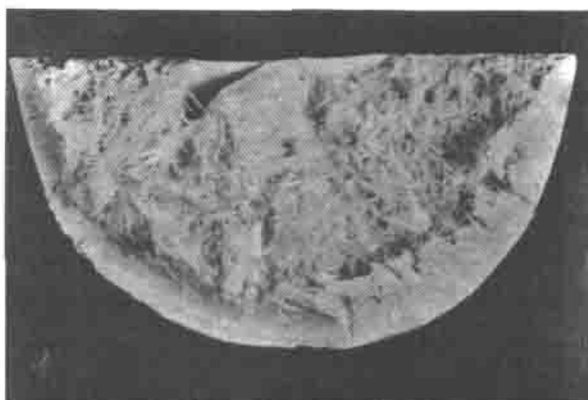
جنبشی حلقه‌ها افزوده شده و با غلبه برنیروهای واندروالسی و لغزش برروی یکدیگر حالت مایع و روان اولیه گوگرد پدیدمی‌آید. افزایش دما سرانجام یکی ازپیوندهای S—S را درحلقه می‌شکنند و زنجیرهای لرزانی به وجود می‌آورد. از برخورد سرهای آزاد این زنجیرها با یکدیگر وتشکیل پیوندهای جدید، زنجیرهای بلندی به وجود می‌آیدکه به علت سنگین بودن و درهم رفتن ازتحرك آنهاکاسته شده و بر چسبندگی گوگرد مایع افزوده می‌گردد . ادامه حرارت دادن و افزایش دما تدریجاً زنجیرهای طولانی را می گسلد و بالاخره در دمای جوش (حدود ۴۴۵ درجه) این ماده به صورت بخار گوگرد با مولکولهای هشت اتمی (S_8) مجزا از یکدیگر در می‌آیند . ادامه حرارت دادن بخار به تشکیل مولکولهای دو اتمی (S_2) در دمای بسیار بالا منجر می‌گردد .





آلوتروپی درگوگرد ـ گوگرد از نظر بلوری و مولکولی به‌چند شکل مختلف وجود دارد که مهمترین آنها مطابق شکل زیر عبارتند ازگوگرد بی‌شکل (کشدار) ، گوگرد هشت وجهی و





گوگرد منشوری (سوزنی) از سردکردن گوگرد مذاب در بوته بدست می‌آید



گوگرد هشت وجهی از تبخیر محلول گوگرد در یك حلال آلی بدست می‌آید

گوگرد منشوری . مطابق شکل بالا اگر گوگرد مذاب را با ریختن درآب سرد بطور ناگهانی سردکنیم به گوگرد بی‌شکل تبدیل می‌شود . پایدارترین این اشکال گوگرد هشت وجهی می‌باشد گوگردی‌که در تجارت‌بفروش می‌رسد ، به‌صورت پودر است و گل‌گوگرد نامیده می‌شود .

۱۲ ـ سولفیدهای فلزی و سولفید ئیدروژن

سولفیدها نمکهای اسید سولفیدریك (H_2S) می‌باشند . بسیاری از سولفیدها از قبیل CuS و PbS سیاه رنگ بوده و درآب حل نمی‌شوند . سولفید ئیدروژن گازی است بی‌رنگ وبسیار سمی وبد بو . این‌گاز دردرون چاههای فاضلاب وآب انبارهای قدیمی ازتجزیه موادآلی گوگرددار بوجود می‌آید . در آزمایشگاه گاز H_2S را از اثر اسیدکلرئیدریك رقیق برسولفید آهن تهیه میکنند :



$$FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S$$

چنان‌که در سال‌گذشته دیدید ، محلول H_2S در آب خاصیت اسیدی ضعیفی دارد. این‌اسید در آب ممکن است به دو صورت زیر یونیزه شود .



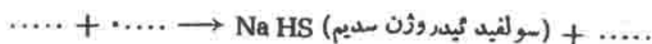
$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \qquad K_1 = 10^{-7} \quad (1)$$



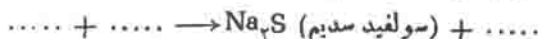
$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \qquad K_2 = 1/3 \times 10^{-13}$$

پرسش ۱ـ کدامیك از دو واکنش تعادلی فوق نشان دهنده خاصیت اسیدی بیشتر می‌باشد ؟

پرسش ۲ـ معادله واکنش H_2S را با سودکه ممکن است منجر به تولید دومحصول گوناگون زیر بشود بنویسید :

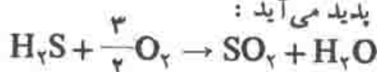


..... + ... ⟵ Na HS (سولفید ئیدروژن سدیم) + ...



..... + ... ⟵ Na_2S (سولفید سدیم) + ...

پرسش ۳ـ می‌دانیدکه اگر سولفید سدیم را درآب حل‌کنیم ، ئیدرولیز می‌شود . معادلهٔ ئیدرولیز این ماده را بنویسید و با ذکرعلت توضیح دهیدکه محلول حاصل چه خاصیتی دارد ؟ گاز H_2S در هوا با شعله‌آبی می‌سوزد وگاز دی اکسیدگوگرد پدید می‌آید :

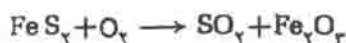


$$H_2S + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$$

ترکیبهای اکسیژندار گوگرد ـ گاز دی‌اکسیدگوگرد ـ درصنعت معمولا ازسوزاندن گوگرد یا از برشته‌کردن سولفیدها درهوا تهیه می‌شود :



$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$



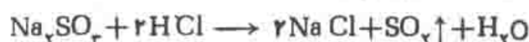
$$FeS_2 + O_2 \longrightarrow SO_2 + Fe_2O_3$$

پرسش ۱ـ واکنش بالا را با استفاده ازتغییرعدد اکسیداسیون موازنه‌کنید .

۱ـ ازسال‌گذشته به‌یاد داریدکه منظور از K دراین واکنش رابطه زیرمی‌باشد

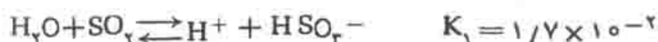
$$K_A = \frac{[H^+]\ [HS^-]}{[H_2S]}$$

درآزمایشگاه می‌توان این گاز را از اثر اسیدها برسولفیتها بدست‌آورد :



$$Na_2SO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + SO_2\uparrow + H_2O$$

درشیمی سال دوم با برخی خواص SO_2 آشنا شدید و دیدیدکه محلول آن درآب خاصیت اسیدی دارد .



$$H_2O + SO_2 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^- \qquad K_1 = 1/7 \times 10^{-2}$$



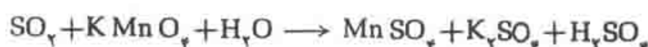
$$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-} \qquad K_2 = 6/2 \times 10^{-8}$$

پرسش ۲- چرا مرحله دوم تفکیك اسید سولفورو ازمرحله اول آن دشوارتر است ؟

چون محلول SO_2 درآب خاصیت اسیدی دارد ، بنابراین می‌تواند بازها را خنثی کند .

پرسش ۳- اگر درمحلول گاز SO_2 درآب قطره قطره محلول سود بریزیم ، ابتدا سولفیت ئیدروژن سدیم وسپس سولفیت سدیم‌تشکیل می‌شود، ولی اگر گاز SO_2 را درمحاول سود واردکنیم ابتداسولفیت سدیم به دست می‌آید و دراثرادامه واردکردن گاز SO_2 ممکن است سولفیت ئیدروژن سدیم نیزتشکیل شود. درهرمورد معادله واکنشهای انجام شده را به‌ترتیب‌انجام شدن‌آنهابنویسید.

پرسش ۴- می‌دانیدکه برای‌شناختن گاز SO_2 ، کاغذی را به محلول پرمنگنات‌آغشته‌کرده و درمقابل‌گاز نگه می‌داریم ، محلول پرمنگنات بی‌رنگ می‌شود . واکنش انجام شده را می‌توان به‌صورت زیرنوشت :



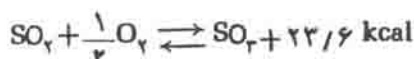
$$SO_2 + KMnO_4 + H_2O \longrightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2SO_4$$

واکنش بالا را با استفاده ازتغییرعدد اکسیدا-یون موازنه‌کنید .

نمکهای اسید سولفورو (H_2SO_3) ، سولفیت نامیده می‌شوندکه مانند دی اکسیدگوگرد ، خاصیت رنگبری دارند . برخی از سولفیتها برای بی رنگ کردن خمیر کاغذ مورد استفاده قرار می‌گیرند .

یکی دیگر ازترکیبات اکسیژن‌دارگوگرد ، تیوسولفات سدیم $(Na_2S_2O_3 \, . \, 5H_2O)$ است که درعکاسی مورد استعمال دارد .

تری‌اکسیدگوگرد و اسیدسولفوریك ـ تری‌اکسیدگوگرد را می‌توان ازترکیب مستقیم دی‌اکسید گوگرد و اکسیژن طبق واکنش زیرتهیه‌کرد .

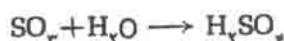


$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons SO_3 + 23/6 \text{ kcal}$$

چون واکنش تعادلی فوق گرمازاست ، برطبق اصل لوشاتلیه چنین به‌نظرمی‌رسدکه در دمای پائینتر تعادل به سمت‌راست جابه‌جا شده ومحصول بیشتری از SO_3 بدست‌آید ، ولی ازآن‌جایی‌که

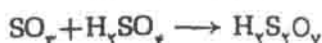
در دمای پائین سرعت واکنش خیلی کم خواهد بود ، ناچار به‌استفاده از کاتالیزور هستیم . معمولا در صنعت ، واکنش فوق را در دمای ۵۰۰ درجه و به‌کمك کاتالیزور پلاتین یا پنتوکسید وانادیم (V_2O_5) انجام می‌دهند و به‌منظور افزایش بهرهٔ عمل ، مقدار اکسیژن (هوا) را بیشتر می‌گیرند. بهره این عمل بارعایت شرایط بالا به‌حدود ۹۸ درصد می‌رسد . این روش را درتهیه SO_3 ، روش مجاورت (Contact Process) می‌نامند .

ازحل‌کردن تری‌اکسید گوگرد درآب می‌توان اسیدسولفوریك تهیه‌کرد :



$$SO_3+H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

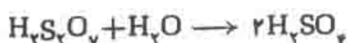
به علت‌آنکه حل‌کردن SO_3 حاصل در اسید سولفوریك آسانتر ازحل‌کردن آن درآب است، SO_3 را در اسیدسولفوریك غلیظ حل می‌کنند. دراین عمل اسید پیروسولفوریك تولید می‌شود .



$$SO_3+H_2SO_4 \longrightarrow H_2S_2O_7$$

پرسش ــ درجه اکسیداسیون گوگرد را در اسید پیروسولفوریك حساب‌کنید و با استفاده از آن توضیح دهیدکه آیا واکنش فوق ، یك واکنش اکسیداسیون و احیاء است ؟

محلولی‌که ازحل‌کردن SO_3 در اسید سولفوریك تولید می‌شود، اولئوم (Oleom) یا اسید سولفوریك دودکننده نام دارد . ازحل‌کردن اولئوم درآب به‌نسبت مناسب ، اسید سولفوریك غلیظ به‌دست می‌آید :



$$H_2S_2O_7+H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4$$

شکل صفحهٔ بعد شمای یك‌کارخانه اسیدسولفوریك سازی‌را نشان‌می‌دهد. دراین‌کارخانه دربرج سمت چپ (شماره ۱) گاز SO_2 تهیه می‌کنند. برای جذب ناخالصی‌های آن ، دربرج شماره ۲ که در داخل آن تکه‌های چینی شکسته قرارداده‌اند ، این‌گاز را باآب شستشو می‌دهند . باعبوردادن آن ازبرج شماره ۳ بخارآب موجود درآن گرفته شده وگازخشك می‌شود. دربرج شماره ۴ مخلوط این‌گاز و هوایی راکه باآن همراه است، از روی‌کاتالیزورکه تا دمای مناسب گرم شده است عبور می‌دهند تا به SO_3 تبدیل شود . دربرج شماره ۵ از بالا، اسید سولفوریك وارد برج می‌شود وپس‌از حل‌کردن SO_3 به‌صورت اولئوم ازپائین برج خارج می‌شود .

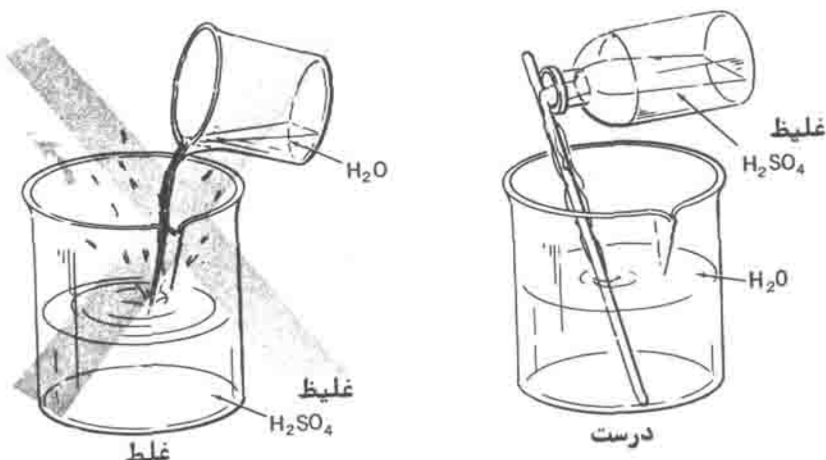
درایران ، تهیهٔ اسید سولفوریك درصنایع شیمیایی به‌روش مجاورت انجام می‌گیرد. گوگرد را ازسوزاندن ناقص گازهای‌نفتی گوگردار به‌دست‌می‌آورند. دی‌اکسید گوگرد حاصل ازسوزاندن گوگرد را در مجاورت کاتالیزور پنتوکسید وانادیم (V_2O_5) به تری‌اکسید گوگرد وسپس به اسید سولفوریك تبدیل می‌کنند .

درکشور ما ، سالانه صدها هزارتن اسید سولفوریك به وسیلهٔ صنایع پتروشیمی ، ذوب‌آهن وصنایع نظامی تهیه می‌شود. به علت‌کاربرد فراوان این اسید درصنایع گوناگون، می‌توان مصرف سالانه این اسید را نموداری از رشد وپیشرفت صنعتی یك‌کشور دانست .

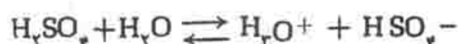
$SO_2 + O_2$ ناخالصیها
H_2O
$SO_2 + O_2 + H_2O$
اسیدسولفوریک
$SO_2 + O_2$
کاتالیزور
H_2SO_4
هوا
۵۰۰°C
گوگرد
هوا
ناخالصیها
$H_2SO_4 + H_2O$
$H_2SO_4 \cdot SO_3$

شمای یک‌کارخانه اسید سولفوریک سازی به‌روش مجاورت

رقیق‌کردن اسید سولفوریک غلیظ ـ چون وزن حجمی اسید سولفوریک زیاد ($D = ۱/۸۴ g/cm^3$) و حل شدن آن در آب بسیار گرمازاست ، هرگز نباید آب را روی اسید سولفوریک ریخت. زیرا حرارت‌ایجاد شده باعث‌تبخیر آب وپراکنده شدن‌اسید به‌اطراف می‌گردد. بلکه باید مطابق‌شکل اسید سولفوریک را به ملایمت درآب ریخت ودرحین عمل‌محلول رابه‌هم‌زد.



علت گرمازا بودن این‌عمل را انرژی زیاد حاصل‌ازئیدراسیون‌یونهای H^+ حاصل ازیونیزه شدن اسید سولفوریك می‌دانند . زیرا همان‌طوری که درسال قبل دیدیم ، اسید سولفوریك می‌تواند طبق واکنش زیر یونیزه شود :



$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$

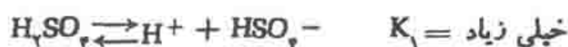
دقت ـ کارکردن با اسید سولفوریك غلیظ نیاز به‌توجه و دقت زیاد دارد. زیرا اگر برروی پوست بدن بریزد به‌شدت به‌آن‌آسیب می‌رساند. اگر برحسب‌اتفاق‌اسیدسولفوریك روی‌بدن بریزد، باید فوراً آن را بامقدار فراوان آب شست وشو داد .

انجام‌دادن هر آزمایشی با اسید سولفوریك غلیظ حتماً بـاید طبق دستورکار و مستقیماً زیرنظر دبیر یا مربی آزمایشگاه انجام‌گیرد .

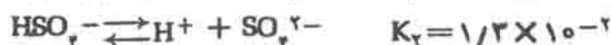
می‌توان اثر اسیدسولفوریك غلیظ را بر مواد آلی ازطریق ریختن یکی دوقطره اسید غلیظ برروی یك تکه‌کاغذ آزمایش‌کرد . دراین عمل صفحه‌کاغذ پس‌از چند دقیقه سیاه ومتلاشی می‌شود . اسید سولفوریك غلیظ به شدت آب‌گیر است و ئیدروژن و اکسیژن موجود در کاغذ و سایر مواد آلی را به‌صورت آب جذب می‌کند وکربن‌آن را برجای می‌گذارد. شکل زیر اثر اسیدسولفوریك غلیظ را برشکر نشان می‌دهد .



بررسی برخی خواص اسید سولفوریك ـ همـان‌طوری که درسال قبل دیدیم اسیدسولفوریك یك اسید دوپروتونی است‌که می‌تواند در دومرحله به‌صورت زیر یونیزه شود



$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$ $\qquad K_1 =$ خیلی زیاد



$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$ $\qquad K_2 = 1/3 \times 10^{-2}$

بنابراین درهنگام خنثی شدن با بازها دونوع نمك ممکن است تولیدکندکه یکی را سولفات ئیدروژن و دیگری را سولفات می‌نامند .

آزمایش ۱ـ کمی اسیدسولفوریك رقیق دریك لولهٔ آزمایش بریزید وچندقطره محلول معرف رنگی (تورنسل یا فنل فتالئین) به‌آن اضافه‌کنید، سپس درمحلول حاصل ، قطره قطره محلول سود اضافه‌کنید. آیا بلافاصله وپس از افزودن اولین قطرهٔ سود، محلول تغییررنگ می‌دهد؟ چرا ؟ عمل افزودن سود را تا تغییررنگ معرف ادامه دهید. واکنشهای انجام‌شده را بنویسید :


H_2SO_4 + ... ⟶ .... + ...


$NaHSO_4$ + ... ⟶ .... + ...

آزمایش ۲ـ در دولولهٔ آزمایش‌کمی برادهٔ آهن بریزید، به‌اولی اسیدسولفوریك رقیق و به دومی با رعایت احتیاط‌کمی اسید سولفوریك غلیظ اضافه‌کنید . آیا درهر دولولهٔ آزمایش واکنش شروع می‌شود؟ هرگاه بدانیم که‌از واکنش اسیدسولفوریك رقیق باآهن گازئیدروژن تولید می‌شود، چه‌روشی‌برای‌شناختن‌این‌گازپیشنهادمی‌کنید ؟معادله واکنش انجام شده را به‌صورت یونی بنویسید:


.... + ... + ... ⟶ .... + ... + ...

لولهٔ دوم راکه درآن واکنشی انجام نشده است به ملایمت حرارت دهید، آیا واکنشی صورت می‌گیرد ؟ یك تکه‌کاغذآغشته به محلول پرمنگنات را به دهانهٔ لوله‌نزدیك‌کنید، آیا تغییری‌مشاهده می‌کنید ؟ در این عمل چه گازی تولید شده است ؟ واکنش اثر اسید سولفوریك غلیظ وگرم را برآهن بنویسید و با استفاده از تغییر عدد اکسیداسیون‌آن را موازنه‌کنید :


.... + ... ⟶ .... + ... + ...

آزمایش ۳ـ آزمایش ۲ را با مس ودرصورت امکان با چند فلزدیگرتکرارکنید و درهرمورد که واکنشی انجام‌گرفت، معادله واکنش رابنویسید و با استفاده ازتغییر عدد اکسیداسیون واکنشها راموازنه‌کنید. نتایج‌آزمایشها را درجدول‌نظیرجدولی زیر یادداشت نمائید و با استفاده ازآن‌برای اثر اسید سولفوریك رقیق وغلیظ براین فلزات یك نتیجه‌کلی بنویسید .

فلز / اسید	فلزات بالای ئیدروژن			فلزات زیر ئیدروژن					
	آهن	روی	....	مس	نقره	....	....	....	
اسیدسولفوریك‌رقیق									
» » غلیظ									

تذکر ـ از ریختن اسید برروی فلزات قلیایی وقلیائی خاکی بپرهیزید. چرا ؟

سولفاتها ـ نمکهای اسید سولفوریك ، سولفات نامیده می‌شوند که برخی ازآنها را می‌توان ازآب دریا گرفت و برخی دیگر مانند سولفات‌کلسیم به‌صورت ژیپس ($CaSO_4.2H_2O$)، همچنین‌سولفات باریم $BaSO_4$ درطبیعت وجود دارند. ازسولفاتهای مهم دیگر زاج سبز ($FeSO_4 . 7H_2O$) و کات کبود ($CuSO_4.5H_2O$) را می‌توان نام‌برد که با آنها آشنائی دارید .

سولفیت‌هاـ همانطوریکه گفته شد نمکهای اسیدسولفورو، سولفیت‌نامیده می‌شوند مانند سولفیت‌سدیم $Na_2SO_3 . 7H_2O$ که جسمی است جامد ، متبلور و بی‌رنگ محلول درآب .

عناصر گروه پنجم

۱۳ـ بررسی عمومی

این گروه شامل نیتروژن ، فسفر ، ارسنیك، آنتیموان و بیسموت می‌باشد. می‌دانید که تعداد الکترونهای ظرفیت (الکترونهای سطح خارجی) این عناصر برابر ۵ است ، کم‌شدن الکترونهای ظرفیت نسبت به گروههای قبلی (گروههای هفتم‌وششم) عامل مهمی درکاهش خواص غیرفلزی عناصر این گروه وافزایش خواص فلزی آنها می‌باشد. بدیهی است که دراین گروه نیزمانند گروههای‌دیگر جدول تناوبی، خاصیت فلزی از بالا به پائین افزایش می‌یابد. باتوجه به‌نکات فوق، بیسموت راکه پائین‌ترین عنصر این گروه می‌باشد می‌توان کاملا فلزدانست ، درحالی که نیتروژن وفسفر که دربالا قراردارند، بیشترخواص غیرفلزی دارند. جدول صفحهٔ بعد برخی مشخصات عناصر این گروه را نشان می‌دهد .

بررسی برخی تغییرخواص عناصر درجدول وسعی درتوجیه آنها ـ چنان‌که ملاحظه می‌شود دربرخی موارد نظمی که درسایر گروهها وجود داشت درمورد عناصر این گروه موجود نیست. مثلاً درگروههای هفتم وششم، با زیاد شدن عدد اتمی ، نقطه ذوب بالامی‌رود. ولی دراین گروه نقطه‌ذوب از نیتروژن تا ارسنیك زیاد شده ولی از ارسنیك تا بیسموت پائین می‌آید .

پرسش ۱ ـ با افزایش عدد اتمی ، شعاع اتمی چه‌تغییری می‌کند ؟ چه‌تغییری درانرژی یونیزاسیون دیده می‌شود ؟

پرسش ۲ ـ چگونه می‌توان کاهش تدریجی الکترونگاتیوی را در عناصر سنگین‌تر این گروه توجیه نمود ؟

پرسش ۳ ـ آیا می‌توان توجیه ساده‌ای برای پائین بودن نقطه ذوب وجوش دوعنصر نیتروژن وفسفر پیشنهادکرد ؟

	نیتروژن N	فسفر p	ارسنیك As	آنتیموان Sb	بیسموت Bi
عدد اتمی	۷	۱۵	۳۳	۵۱	۸۳
آرایش الکترونی درخارجی‌ترین‌سطح‌انرژی	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$	$5s^2 5p^3$	$6s^2 6p^3$
رنگ	بی‌رنگ	سفید	خاکستری	خاکستری	درخشان
حالت فیزیکی درشرایط عادی	گاز	جامد	جامد	جامد	جامد
الکترونگاتیوی	۳	۲/۱	۲	۱/۹	۱/۹
انرژی یونیزاسیون (E_1)	۳۳۵	۲۵۴	۲۲۶	۱۹۹	۱۶۸
شعاع اتمی	۰/۷۴	۱/۱	۱/۲۱	۱/۴۱	۱/۵۲
نقطه ذوب	۲۱۰-	۴۴ (فسفر سفید)	*۸۱۴	۶۳۱	۲۷۱
نقطه جوش	۱۹۶-	۲۸۰	۶۳۳	۱۳۲۵	۱۵۶۰
ماهیت اکسید X_2O_3	اسیدی	اسیدی	آمفوتر	آمفوتر	بازی

پرسش ۴ ـ هریك ازاین عنصرها برای رسیدن به‌آرایش الکترونی گاز بی‌اثر بعدی به چند الکترون نیاز دارند ؟

۱۴ـ نیتروژن

گاز نیتروژن تقریباً ۷۹ درصد حجم هوا را تشکیل می‌دهد و در بدن موجودات زنده نیز یکی ازعناصر تشکیل دهنده پروتئینها به شمار می‌رود. درسال دوم با ساختمان مولکول دواتمی آن آشنا شدید. چون مولکول آن خیلی‌پایدار است ، برای وارد شدن درترکیب به انرژی اکتیواسیون زیادی نیاز دارد (قدرت پیوند سه‌گانه $N \equiv N$ برابر ۲۲۵ کیلوکالری می‌باشد) بهمین علت میل ترکیبی آن با اغلب عناصر بسیارکم است، ازطرف دیگر چون آزاد شدن نیتروژن بصورت‌مولکول N_2 با تولید شدن مقدار زیادی انرژی همراه است ، اغلب ترکیبات این عنصر ناپایدار هستند و تمایل دارندکه به صورت گاز نیتروژن درآیند . بیشتر مواد منفجره مانند دینامیت از ترکیبات نیتروژن‌دار هستندکه انفجارآنها مقدار زیادی انرژی تولید می کند .

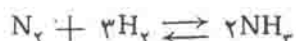
---

* برای جلوگیری از تصعید ، نقطه ذوب تحت فشار ۳۶ اتمسفر اندازه‌گیری شده است .

ترکیبات نیتروژن ـ چنانکه گفتیم فعالیت شیمیائی نیتروژن به علت پایداری زیاد مولکول آن ، کم است . با وجود این می‌توان به کمك حرارت وکاتالیزور این عنصر را در برخی واکنشها شرکت داد و ترکیبات مهمی به دست آورد. در این مبحث با آمونیاك و اسید نیتریك وترکیبهای آن آشنا می‌شوید .

۱۵ ـ آمونیاك (NH_3)

از برنامه سال قبل به یاد دارید که آمونیاك را درصنعت، از ترکیب مستقیم نیتروژن و ئیدروژن در شرایط مناسب تهیه می‌کنند :



$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

در آزمایشگاه می‌توان ، آمونیاك را از تأثیر بازها بر نمکهای آمونیم تهیه کرد (در سال دوم آن را از اثر سود برکلرید آمونیم تهیه کردید) .

آزمایش ـ بر روی یك تکه کاغذ ، مقداری کلرید آمونیم (نشادر) و آهك را به وسیلهٔ یك قاشق یا یك تکه چوب مخلوط کنید . آیا بوی گاز آمونیاك به مشام می‌رسد ؟ واکنش انجام شده را بنویسید .



.... + ... ⟶ .... + ... + ...

گاز آمونیاك به شدت و به‌نسبت زیادی در آب حل می‌شود و محلول ئیدروکسید آمونیم تولید می‌کند که ناپایدار است و بوی آمونیاك دارد .

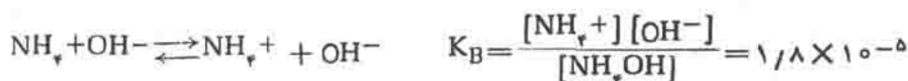


$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

پرسش ۱ ـ ارغوانی شدن محلول فنل‌فتالئین به‌وسیلهٔ محلول آمونیاك نشانهٔ پیشرفت واکنش درکدام جهت است؟ بوی گاز آمونیاکی که ازمحلول آن به مشام می‌رسد پیشرفت واکنش را درچه جهتی نشان می‌دهد؟ آیا این یك واکنش دوطرفه وتعادلی است ؟

پرسش ۲ ـ درصورتی که بدانیم حل شدن آمونیاك درآب گرمازاست به‌نظر شما آیا باید محلول آمونیاك را درجای خنك نگهداری کرد یا درجای گرم ؟ پاسخ خود را با استفاده از اصل لوشاتلیه توضیح دهید .

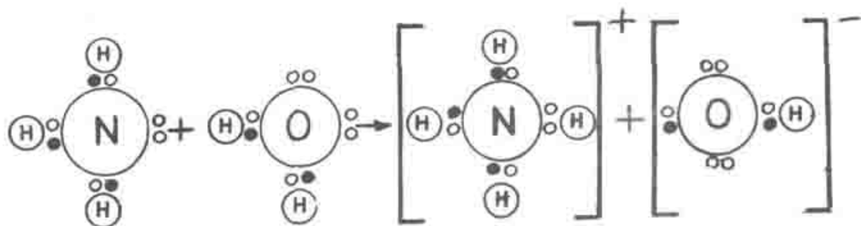
محلول آمونیاك درآب خاصیت بازی ضعیفی دارد و ثابت بازی آن نسبتاً کوچك است :



$$NH_4{+}OH^- \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_B = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1/8 \times 10^{-5}$$

به‌همین علت بعضی‌ها ترجیح می‌دهند که این محلول را به جای آن که ئیدروکسید آمونیم که نشان دهندهٔ خاصیت بازی است بنامند، آن را محلول آمونیاك نام میبرند .

جزئی از آمونیاك حل شده در آب مطابق شکل صفحهٔ بعد به یونهای آمونیم و ئیدروکسید تبدیل



می‌شود ودر نتیجه محلول آن خواص بازی نشان می‌دهد .

پرسش - پیوندهای اولیه بین H و N درآمونیاك ازچه‌نوعی است ؟ پیوند بعدی H با NH_3 ازچه‌نوع است؟ آیا پیوندهای N−H دریون آمونیم مشابهند یا تفاوت دارند ؟

چنان که گفتیم ، محلول آمونیاك ناپایدار است و ازتجزیه آن گاز آمونیاك آزاد می‌شود . برای بازکردن درشیشهٔ آمونیاك غلیظ به‌جاست که شیشه را سرد نمود و با احتیاط و دور کردن سر وصورت از آن ، عمل بازکردن درشیشه را انجام داد . زیرا گاز آمونیاك حاصل از تجزیهٔ محلول به‌چشم آسیب می‌رساند .

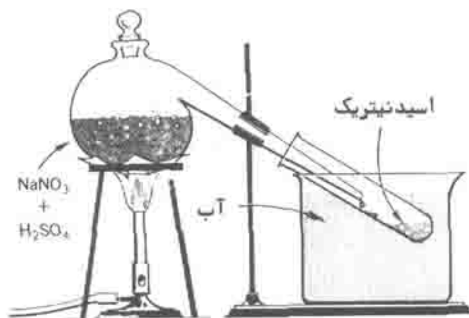
تمرین- دیدید که محلول آمونیاك خاصیت بازی دارد . معادلهٔ شیمیایی اثر این محلول را برمحلول اسیدکلریدریك ، اسیدسولفوریك وسولفات‌آهن (II) بنویسید .

توجه - ریختن محلول غلیظ‌آمونیاك برروی اسید بسیار خطرناك است. زیرا گرمای واکنش باعث پخش شدن مواد به اطراف و پاشیدن آن به سروصورت می‌شود . درصورتی که مایل باشید می‌توانید آزمایش را با محلولهای رقیق آمونیاك و اسید انجام دهید .

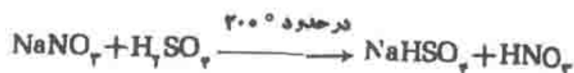
گازآمونیاك نیزمانند محلول‌آن با اسیدها تولید نمك آمونیم می‌نماید. معمولا برای‌تشخیص آمونیاك شیشه اسیدکلریدریك غلیظ یا گازکلرید ئیدروژن را به‌آن نزدیك می‌کنند ، دود سفیدکلرید آمونیم (نشادر) تولید می‌شود. معادله واکنش ونمایش‌نقطه‌ای‌ترکیب‌آمونیاك را با گازکلریدئیدروژن بنویسید .

۱۶- اسید نیتریك (HNO_3)

یکی از اسیدهای مهم است که درآزمایشگاه و در صنعت مصرف فراوان دارد . درآزمایشگاه برای تهیهٔ آن از اثراسیدسولفوریك غلیظ برنیترات سدیم یا پتاسیم استفاده می‌کنند. مطابق شکل



ازحرارت دادن این مخلوط اسیدنیتریك تولید می‌شود که به بخارتبدیل شده و براثرسرما به‌صورت مایع درلوله آزمایش جمع می‌شود .



$$NaNO_3 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{درحدود } 200^\circ} NaHSO_4 + HNO_3$$

باید توجه داشت‌که دما ، زیاد بالا نرود زیرا اسیدنیتریك براثر گرما تجزیه می‌شود .

در صنعت ازاکسیداسیون آمونیاك درمجاورت‌کاتالیزور پلاتین اسید نیتریک تهیه می‌نمایند. میتوان یك معادله‌کلی برای‌آن نوشت [1] :



$$6NH_3 + \frac{21}{2}O_2 \xrightarrow{Pt} 4HNO_3 + 7H_2O + 2NO$$

خواص اسیدنیتریك ـ اسیدنیتریك غلیظ مایعی است دودکننده‌که اگر با پوست بدن تماس‌پیداکند بشدت به‌آن آسیب می‌رساند . پایداری اسید غلیظ دربرابر گرما و نورکم است و به‌تدریج تجزیه می‌شود . واکنش تجزیه‌آن را می‌توان به‌صورت زیرنوشت :

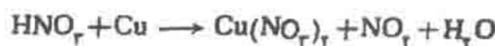


$$4HNO_3 \longrightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2$$

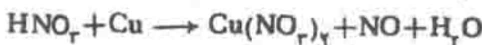
چون دی‌اکسید نیتروژن خرمائی رنگ است، اسید غلیظ آزمایشگاه به مرورزمان زرد رنگ می‌شود .

محلول غلیظ و رقیق آن بر بعضی ازفلزات اثرکرده واکسیدهای نیتروژن را تولید می‌کند . معمولا اگر اسید غلیظ باشد ، دی‌اکسید نیتروژن و اگـر رقیق باشد منوکسید نیتروژن می‌دهد‌که اولی خرمایی رنگ و دومی بی‌رنگ است . به‌یاد داریدکه درسال گذشته از اثر اسیدنیتریك غلیظ برمس ، دی‌اکسید نیتروژن تهیه کردید. آزمایش نشان می‌دهد که اگر اسید نیتریك خیلی رقیق باشد با برخی ازفلزات‌که خاصیت احیاکنندگی شدید دارند می‌تواند نیترات آمونیم تولید کند .

پرسش ۱ ـ واکنشهای زیر را با استفاده از تغییر عدد اکسیداسیون موازنه کنید .



$$HNO_3 + Cu \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O$$



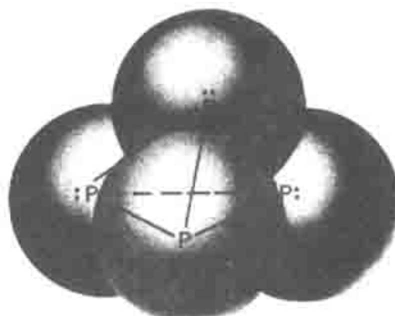
$$HNO_3 + Cu \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

پرسش ۲ ـ واکنش اثر اسیدنیتریك را برروی‌که منجربه تولید نیترات‌آمونیم ونیترات روی و آب می‌شود بنویسید و با استفاده ازتغییر عدد اکسیداسیون آن را موازنه‌کنید .

۱ـ چون این معادله نتیجه جمع بندی چند واکنش متوالی است ، بنابراین موازنه آن به روش معمول تغییر عددهای اکسیداسیون و احیاء آسان نیست . این مراحل شامل اکسیداسیون آمونیاك بـوسیلهٔ اکسیژن و تبدیل آن بـه NO . سپس ادامه اکسیداسیون تا NO_2 و بالاخره واکنش NO_2 باآب و تبدیل آن به اسید نیتریك و NO می‌باشد .

۱۷ ـ فسفر

در طبیعت بیشتر به صورت فسفات کلسیم وجود دارد . فسفر دارای آلوتروپهای مختلفی است که دو نمونه آنها فسفر سفید و فسفر قرمز می باشد . مولکولهای فسفر سفید چهار اتمی هستند (P_4) که شکل زیر چگونگی پیوند یافتن اتمها را در مولکول آن نشان می‌دهد . فعالیت

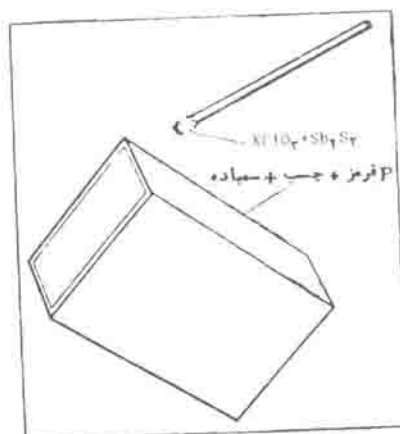


شیمیائی فسفر سفید به مراتب بیشتر از فسفرقرمز است . این نوع فسفر در برابر هوا به تدریج دود می کند و سر انجام آتش می گیرد . چرا ؟ کار کردن با فسفر سفید نیاز به احتیاطهای فراوان دارد . در هر مورد باید تکه بسیار کوچك آن را بکار برد . درپایان آزمایش نیز بایدآثار باقیمانده آن را جمع آوری کرده و در ظرف پر ازآبی نگاهداشت . ذرات کوچك فسفر هم در آزمایشگاه در اثر بی‌احتیاطی ممکن است به‌آتش سوزی منجر گردد .

به علت میل ترکیبی زیاد فسفر سفید با اکسیژن ، آن را در زیر آب نگه‌می‌دارند

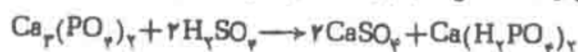
از فسفر قرمز در کبریت سازی استفاده می‌شود. معمولاً مادهٔ آتشگیری که‌در نوك کبریت وجود دارد، مخلوطی‌ازسولفیدآنتیموان(Sb_2S_3) ویك مادهٔاکسیژن‌دهنده(مثلاکلرات پتاسیم) است .

مادهٔ رنگی کنارهٔ قوطی کبریت ، مخلوطی از فسفر قرمز و سنباده (برای زیادکردن‌اصطکاك) می‌باشد .



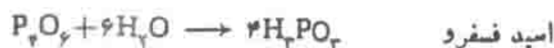
کبریتهایی که احتیاج به مادهٔ رنگی مخصوص کنارهٔ قوطی ندارندو آنها را به هرنقطه بزنیم آتش می‌گیرند ، در نوک آنها مخلوطی از سولفیدفسفر (P_4S_3) و یك ماده اکسید کننده وجود دارد .

چنان که می‌دانید فسفر یکی از عناصر لازم برای رشد گیاه است . فسفات کلسیم $Ca_3(PO_4)_2$ مهمترین ترکیب طبیعی فسفر است که به صورت سنگ معدن در نقاط مختلف کرهٔ زمین وجود دارد . چون این ماده درآب نامحلول است ، به وسیلهٔ ریشهٔ گیاه جذب نمی‌شود . برای این که آن را به صورت محلول درآورند ، فسفات کلسیم را در اسیدسولفوریك خمیر کرده پس‌از خشك شدن به نام سوپر فسفات به‌بازار عرضه می‌کنند. می‌توان واکنش انجام یافته را به صورت زیر نوشت :

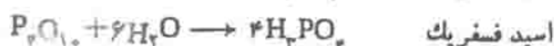


$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2$$

اکسیدها و اکسااسیدهای فسفر[1] ــ معروفترین اکسیدهای فسفر ، تری‌اکسید فسفر (P_4O_6) و پنتوکسید فسفر (P_4O_{10}) می‌باشند و معمولاً آنها را بصورت P_2O_3 و P_2O_5 می‌نویسند . این اکسیدها باآب ترکیب می‌شوند و تولید اسید می‌نمایند :



$$P_4O_6 + 6H_2O \longrightarrow 4H_3PO_3 \quad \text{اسید فسفرو}$$



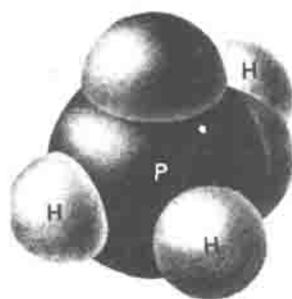
$$P_4O_{10} + 6H_2O \longrightarrow 4H_3PO_4 \quad \text{اسید فسفریك}$$

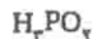
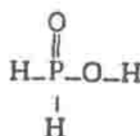
H_3PO_4 را اسیدارتوفسفریك نیز می‌نامندکه همان اسیدفسفریك معمولی صنعت وآزمایشگاه است . این اسید را می‌توان از اثراسید سولفوریك برفسفات‌کلسیم نیز به‌دست‌آورد .



$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$$

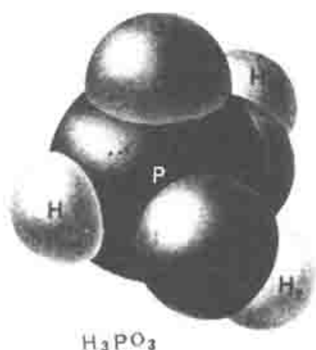
یکی دیگر از اسیدهای فسفر ، اسید هیپوفسفرو H_3PO_2 می‌باشد . در جدول زیر فرمول گسترده ومدل مولکولی این سه اسید نشان داده شده است .



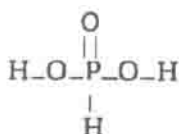
نام اسید	فرمول	فرمول گسترده
اسید هیپوفسفرو	 H_3PO_2	 $H-\overset{\overset{\displaystyle O}{\parallel}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{\vert}}{P}}-O-H$

---

۱ ــ درقدیم اکسیدهای فسفر را بافرمولهای P_2O_3 و P_2O_5 نشان می‌دادند و به‌همین‌علت آنها را تری‌اکسید و پنتوکسید فسفر می‌خواندند . اما تحقیق نشان می‌دهد که فرمول مولکولی این دوماده P_4O_6 و P_4O_{10} است .

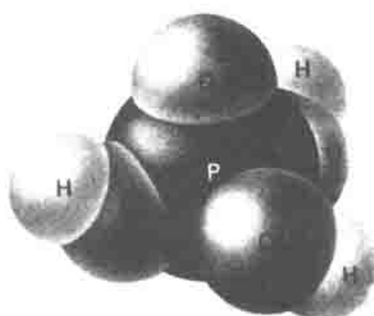


H_3PO_3

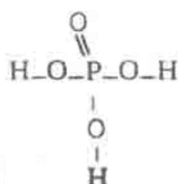


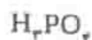


اسید فسفرو



H_3PO_4





اسید فسفریك

در کلیه اسیدهای نامبرده بالا ، فقط ئیدروژنهای متصل به اکسیژن قابل جانشین شدن با فلز بوده و عامل اسیدی به‌شمار می‌روند .

پرسش ـ عدد اکسیداسیون فسفر را در کلیهٔ اسیدهای فسفر حساب کنید .

عناصر گروه چهارم

۱۸ـ بررسی عمومی

گروه چهارم جدول تناوبی شامل عناصر کربن ، سیلیسیم ، ژرمانیم ، قلع و سرب است . دراین گروه نسبت به گروه پنجم خواص غیرفلزی کمترشده وبرخواص فلزی‌افزوده می گردد. آشکار شدن خواص فلزی براثر افزایش عدد اتمی در عناصر این گروه زیاد است ، به‌طوری که کربن راکه در بالاقراردارد، غیرفلز وسرب راکه درپائین است، فلز به‌شمار می آورند. جدول **صفحهٔ بعد** برخی خصوصیات عناصر این گروه را نشان می‌دهد .

پرسش ۱ ـ آیا نظامهائی که در تغییر ویژگیهای **فیزیکی** عناصر اغلب گروهها دیده‌می‌شود، در این گروه نیز به **همان میزان** به چشم می‌خورد ؟

نام وعلامت شیمیایی	کربن C	سیلیسیم Si	ژرمانیم Ge	قلع Sn	سرب Pb
عدد اتمی	۶	۱۴	۳۲	۵۰	۸۲
آرایش الکترونی در خارجی‌ترین سطح انرژی	$۲s^{۲}۲p^{۲}$	$۳s^{۲}۳p^{۲}$	$۴s^{۲}۴p^{۲}$	$۵s^{۲}۵p^{۲}$	$۶s^{۲}۶p^{۲}$
نقطهٔ ذوب (°C)	[1]۳۵۰۰	۱۴۸۰	۹۳۷	۲۳۲	۳۲۷
نقطهٔ جوش (°C)	[1]۳۵۰۰	۲۳۵۵	۲۸۳۰	۲۲۷۰	۱۷۴۴
الکترونگاتیوی	۲/۵	۱/۸	۱/۸	۱/۸	۱/۸
انرژی یونیزاسیون (E_1)	۲۶۱	۱۸۷	۱۸۷	۱۶۸	۱۷۰
وزن حجمی (گرم بر سانتیمتر مکعب)	گرافیت ۲/۲۶ الماس ۳/۵۱	۲/۳۳	۵/۳۲	۷/۳۰	۱۱/۴

پرسش ۴ ـ آیا تشابه‌خواص آشکاری که درعناصر برخی گروهها (بهویژه هالوژنها و فلزهای قلیائی) مشاهده گردید ، در اینجا نیز وجود دارد ؟

چون‌اتمهای این‌عناصردر خارجی‌ترین سطح انرژی چهار الکترون دارند،از این رو گرفتن چهار الکترون و تشکیل‌یون منفی برای آنها آسان نیست.معمولاً عناصر دوره‌های بالاتر این گروه به صورت‌کووالانسی با اتمهای دیگر پیوند می‌یابند . همان طور که‌گفته شدکربن خواص‌غیرفلزی کاملاً آشکاری‌دارد .

سیلیسیم نیز از لحاظ خواص شیمیائی، غیرفلز وازلحاظ خواص فیزیکی به فلز نزدیك است. ژرمانیم خواص شیمیایی و فیزیکی شبه فلزی دارد و روی هم رفته به فلزات نزدیکتر است . قلع و سرب خواص فلزی آشکارتری ازخود نشان می‌دهند .

۱۹ ـ کربن

کربن خالص در طبیعت بسیارکم است و به‌صورت دونوع آلوتروپ متبلورگرافیت والماس وجود دارد. کربن ناخالص درطبیعت بصورت انواع زغالها موجود است. ترکیبهای‌کربن درطبیعت فراوان است . مثال آنها گاز دی‌اکسیدکربن ،کربناتهای طبیعی ، همچنین به صورت ترکیبهای آلی مانند نفت و مــواد آلی موجود در بدن موجودات زنده می‌باشد . در این مبحث ازکربن و ترکیبهای معدنی آن صحبت می‌کنیم و بررسی موادآلی درفصلی جداگانه انجام می‌گیرد .

الماس وگرافیت ــ الماس سخت‌ترین مادهٔ موجود در طبیعت است . فعالیت شیمیائی آن بسیارکم

۱ـ کربن درحدود این دما مستقیماً تصعید میشود .

می‌باشد ، مهمترین مصرف الماس در جواهرات ، ساختن متهها و ابزار تراشکاری است. درحدود ۹۰ درصد الماس طبیعی از معادن جنوب افریقا به دست می‌آید . گرافیت بر خلاف الماس یکی ازنرم‌ترین جامدهای‌طبیعی‌است که برای‌ساختن روغنهای روان کننده (Lubricant) ،الکترودهای زغالی و مغز مداد به‌کار می‌رود. مصرف گرافیت در واکتورهای اتمی نیز زیاد است چون منابع گرافیت‌طبیعی کم است ، آن را به طور مصنوعی درکورههای الکتریکی ویژه‌ای می‌سازند . در این کوره کربن ناخالص در دمای‌زیاد به گرافیت تبدیل می‌شود.علت تفاوت خواص‌الماس‌و گرافیت را باید در ساختمان آنها جستجو کرد . برای آگاهی از چگونگی پیوند میان اتمهای این دونوع آلوتروپ به جاست که به طور کلی نوع پیوند را درکربن ، سیلیسیم و ژرمانیم که نقطههای ذوب و جوش بسیار بالا دارند ، مجدداً بررسی کنیم .

۲۰-چگونگی تشکیل و نوع پیوند درکربن، سیلیسیم و ژرمانیم

می‌دانید که اغلب غیرفلزهای گروههای هفتم، ششم و پنجم‌نقطه ذوب‌و جوش پائینی دارند . با جامدهای مولکولی عناصری چون ید ،گوگرد و فسفر سفید آشنا هستید ، مولکولهای دویا چند اتمی این غیرفلزها به وسیله نیروی واندروالسی ضعیفی درکنار یکدیگر قرارگرفته‌اند .

فعالیت ـ با استفاده از جدول مشخصات عناصر گروههای‌هفتم ، ششم ، پنجم و چهارم‌جدول زیر راکامل‌کنید .

		گروه هفتم	گروه ششم	گروه پنجم	گروه چهارم
دوره دوم	نام وعلامت				
	نقطه‌ذوب				
	نقطه جوش				
دوره سوم	نام وعلامت				
	نقطه‌ذوب				
	نقطه جوش				

بالا بودن نقطههای ذوب و جوش غیرفلزی این‌گروه و استحکام ساختمان آنها وجود نوع دیگری از پیوند را درآنها ایجاب می‌نماید . می‌دانید که آرایش الکترونی اتم‌کربن که سردستهٔ این عناصر است در حالتهای عادی و تحریك شده به این صورت است :



در بلورهای الماس هریك از اتمهای کربن مطابق شکل زیر به وسیله چهاراتم دیگر احاطه شده و جامد مشبك غول آسایی به وجود می‌آورند.



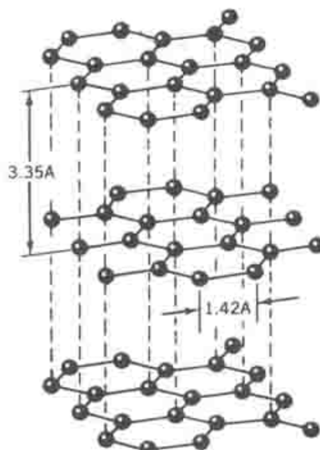
الماس

پرسش- به طرح ساختمانی الماس نگاه کنید. آیا می‌توانید مولکولهای چند اتمی مشخصی را در آن پیدا کنید.

هریك ازدواتم مجاور دربلور الماس، به‌وسیله‌یك‌پیوند کووالانسی به‌یکدیگر مربوط شده‌اند. این‌پیوند از همپوشانی دو اربیتال نیمه پر به وجود می‌آید. با این ترتیب هر یك ازچهار الکترون اتمهای کربن با الکترونهای اتمهای مجاور، به اشتراك درآمده و همهٔ اربیتالها را پرمی‌کنند.

جامدهایی که مانند الماس شامل شبکهٔ سه بعدی به هم پیوسته‌ای از اتمها باشند، جامد کووالانسی یا جامد مشبك نامیده می‌شوند. خواص کربن، سیلیسیم و ژرمانیم وجود چنین‌شبکه‌های سه بعدی و ساختمان جامد مشبك را در آنها تأیید می‌نماید. بلورهای این جامدها همگی سخت هستند و رسانای خوبی برای الکتریسیته نمی‌باشند.

گرافیت که در مغز مداد وجود دارد، نوع دیگری از کربن جامد است که شبکهٔ سه بعدی مانند آن‌چه در الماس دیدیم ندارد، بلکه بصورت لایه‌هایا ورقه‌هایی است که پیوندهای کووالانسی آنها دریك صفحه قرارمی‌گیرند(شکل صفحهٔ بعد). اتمهای کربن درهر لایه به‌وسیلهٔ سه پیوند کووالانسی به طور محکم به هم پیوسته‌اند، در صورتی که بین دو لایهٔ مجاور فقط نوعی نیروی جاذبهٔ ضعیف واندروالسی وجود دارد. وجود چنین نیروهای ضعیفی باعث می‌شود که گرافیت در امتداد لایه‌ها شکننده باشد. نرمی ولغزندگی گرافیت را نیزمی‌توان بهمین علت دانست (باکشیدن مداد برروی کاغذ، لایه‌های نازکی از گرافیت سیاه رنگ ازمغز آن جدا شده و روی کاغذ قرارمی‌گیرد). با این



گرافیت

ترتیب می‌توان گرافیت را در یك بعد جامدکووالانسی و در بعد دیگر جامد واندروالسی در نظـر گرفت .

چون هر اتم کربن در گرافیت با سه اتم دیگر پیوند یافته است ، بنابراین می‌توان گفت که از هر چهار الکترون آن فقط سه الکترون پیوند کووالانسی درسطح لایه‌ها تشکیل‌می‌دهند. الکترون چهارم غیرپیوندی بوده و در حکم الکترون غیر مستقر است (مانند الکترون غیرمستقردرفلزها). وجود این الکترون نسبتاً آزاد برای هر اتم کربن این انتظار را پدید می‌آورد که گرافیت رسانای جریان الکتریسیته باشد، در عمل نیز می‌بینیم که گرافیت با وجود این که غیرفلز محسوب می‌شود، جریان برق را در امتداد لایه‌های نامبرده از خود عبور می‌دهد .

زغال چوب ـ زغال‌چوب ، ازحرارت دادن چوب در ظرفهای سربسته ودورازهوا به‌دست‌می‌آید . با خروج بخارات و مواد فرار از چوب ، تودهٔ متخلخلی از زغال چوب باقی می‌ماند. زغال‌چوب از نظر ساختمانی شبیه گرافیت است ولی چون بلورهای‌میکروسکپی آن به طور نامنظم کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند ، مانند گرافیت رسانای جریان الکتریسیته نیست .

چون این نمونه‌های کربن ، به ویژه زغال چوب، نفوذ پذیر و دارای سطح تماس زیاد است، از این رو برای ساختن ماسکهای ضد گاز و تصفیهٔ آب آشامیدنی به‌کار می‌رود. در این‌موارد گازهای سمی یا آلودگیهای بدبو که درآب وجود دارند، جذب سطح وسیع ذره‌های کربن‌متخلخل می‌شوند.

زغال کك ـ زغـال کك از تقطیر زغـال سنگ در دیگهـای سربسته بـه دست می‌آید . وقتی که بخارات و مواد فرار زغال به ویژه قطران از آن جدا شوند ، تودهٔ متخلخلی به نام زغال کك بر جای می‌ماند .

مصرف عمدهٔ کك در استخراج فلزات است . این زغال احیاکنندهٔ خوبی برای اکسیدهـای فلزاتی چون آهن،مس،قلع و روی است. به همین دلیل برای استخراج این فلزها از سنگ معدن آنها به‌کار می‌رود .

در آزمایشگاه می‌توان از حرارت دادن شدید مخلوط اکسید سیاه مس با زغال به فلز قرمز مس رسید .



$$2CuO + C \longrightarrow 2Cu + CO_2$$

امروزه صنعت تقطیر زغال سنگ و تهیهٔ کك در ایران به علت توسعهٔ روزافزون صنایع ذوب آهن گسترش زیادی پیدا کرده است .

۲۱ ـ سیلیسیم و ترکیبات آن

با خواص کربن و ویژگیهای آن آشنا شدید . بین کربن و سیلیسیم از نظر خواص تفاوتها و شباهتهایی وجود دارد . مهمترین تفاوت آنها پایدار بودن پیوند $C-H$ و $C-C$ و ناپایداری نسبی پیوندهای $Si-H$ و $Si-Si$ است . گاز متان (CH_4) ترکیبی پایدار است ، در حالی‌که گاز سیلان SiH_4 در هوا خود به خود آتش می‌گیرد .

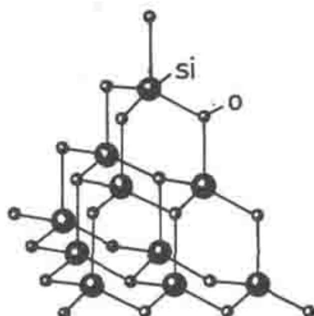


$$SiH_4 + 2O_2 \longrightarrow SiO_2 + 2H_2O$$

پرسش ـ انرژی اکتیواسیون واکنش بالاکم است یا زیاد ؟

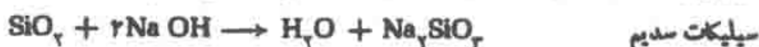
پیوند میان سیلیسیم و اکسیژن بسیار پایدار است و نمونه‌های آن را در انواع سیلیکاتهای طبیعی وسیلیس که قسمت اعظم قشر زمین را تشکیل می‌دهند ، می‌بینیم.

برخلاف دی‌اکسید کربن که از مولکولهای مجزای CO_2 تشکیل یافته ودر نتیجه گازی شکل است ، دی‌اکسید سیلیسیم (سیلیس) به صورت جامد مشبك وجود دارد و ساختمان غول‌آسایی مانند الماس دارا می‌باشد. (شکل زیر) .



سیلیس ـ در حدود ۶۰ درصد قشر زمین به صورت سیلیس آزاد (SiO_2) یا سیلیس ترکیب شده با اکسید آلومینیم (Al_2O_3) و برخی مواد دیگر وجود دارد .

سیلیس یك اکسید اسید نامحلول در آب است ولی توانائی خنثی‌کردن بازها را دارد .



$$SiO_2 + 2NaOH \longrightarrow H_2O + Na_2SiO_3$$ سیلیکات سدیم

در آزمایشگاه‌از ریختن اسید بر محلول سیلیکات‌سدیم ، رسوب ژله‌ای شکلی حاصل‌می‌شود که چنانچه آن را گرم‌کنیم سیلیس بی‌شکل (غیر متبلور) به دست می‌آید .



$$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + SiO_2 . H_2O \downarrow$$

رسوب‌ژله‌ای مزبور اسیدسیلیسیك است که فرمول آن را می‌توان به‌صورت $SiO_2 . H_2O$ یا H_2SiO_3 نوشت . نمکهای این اسید ، سیلیکاتها نام دارند .

کوارتز سیلیس‌متبلور وشفاف است وچنان که گفتیم ساختمان مکعبك غول‌آسایی‌شبیه‌الماس‌دارد. ماسه سیلیس ناخالص به شمار می‌رود که همراه با اکسیدآلومینیم، اکسید آهن و برخی مواد دیگر است .

شیشه ــ مهمترین مصرف سیلیس در شیشه‌سازی است . شیشهٔ معمولی (مانند شیشهٔ پنجره) رااز ذوب سیلیس با کربنات سدیم وکربنات کلسیم به دست می‌آورند . شیشه حاصل را می‌توان ترکیبی از اکسیدهای بازی Na_2O و CaO با اکسید اسیدی SiO_2 دانست . اکسید سدیم از کربنات سدیم و اکسیدکلسیم ازکربنات کلسیم فراهم می گردد .

به‌یاد دارید که ازهم زدن گرد شیشه در آب محلولی به دست می آید که فنل‌فتالئین را ارغوانی رنگ می‌نماید . علت آن است که چون سیلیکاتهای سدیم وکلسیم نمکهای یك اسید ضعیف و یك باز قوی می‌باشند ، پس از حل شدن در آب ئیدرولیز شده و تولید باز قوی می‌نمایند . به همین علت محلول آنها خاصیت بازی نشان می‌دهد .

تمرین ــ واکنش ئیدرولیز سیلیکات‌سدیم (Na_2SiO_3) وسیلیکات کلسیم($CaSiO_3$) رابنویسید.

رنگ شیشه‌ها به‌علت وجود ترکیبهای فلزهای مختلف در شیشه است . برای تهیهٔ شیشه‌های آزمایشگاهی و انواع شیشه‌های مرغوب از مواد اولیهٔ دیگری نیز استفاده می کنند . برای مثال ، شیشهٔ پیرکس که ضریب انبساط حرارتی آن‌کم است و درمقابل‌تغییرات ناگهانی حرارت‌نمی‌شکند، ترکیبی از SiO_2 ، B_2O_3 و Al_2O_3 است .

۲۳ــ ژرمانیم ، قلع و سرب

همان طور که دیده شد ، خواص غیرفلزی درکربن‌آشکارتر است و در سیلیسیم اندکی‌کاهش می‌یابد. چون خواص ژرمانیم به فلزهانزدیکتر است می‌توان آن را «شبه فلز» نامید. زمانی‌ارزش این عنصر منحصر به‌کارهای علمی و تحقیقاتی بود ولی از سال ۱۹۴۸ برای ساختن‌ترانزیستور به کار می‌رود . خواص قلع و سرب تا حدودی مشابه فلزهاست . از قلع برای ساختن حلبی (مانند

قوطیهای روغن نباتی و کنسرو) استفاده می‌شود. مواردکاربرد سرب نیز زیاد است . برای مثال از آلیاژهای آن برای ساختن حروف چاپ و لحیم‌کاری استفاده می‌کنند

پرسش و تمرین

۱ ـ چرا نقطه ذوب عنصر شمارهٔ ۱۵ در جدول پائین‌تر از عنصر شمارهٔ ۱۴ است ؟

۲ ـ با رسم آرایش الکترونی عنصر شمارهٔ ۳۲ و تعیین محل آن در جدول تناوبی پیشگویی کنید که نقطهٔ‌ذوب آن بالا یا پائین است .

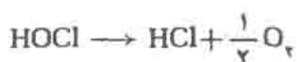
۳ ـ جامدات مولکولی و جامدات کووالانسی از نظر ساختمان ، سختی و نقطه ذوب چه تفاوتی با هم دارند ؟

۴ ـ می‌دانید که از حل شدن گاز کلر در آب ، محلولی به دست می‌آید که آن را آب کلر می‌نامند ، حل شدن کلر در آب نوعی حل شدن شیمیایی است که می‌توان واکنش آن را به صورت زیر نوشت :



$$Cl_۲ + H_۲O \rightleftharpoons HCl + HOCl$$

اسید هیپوکلرو که در این عمل حاصل می‌شود بر اثر نور تجزیه شده و اکسیژن آزاد می‌کند:



$$HOCl \longrightarrow HCl + \frac{۱}{۲} O_۲$$

با توجه به توضیح بالا و قوت اسیدی اسیدکلریدریك و اسید هیپوکلرو توضیح دهید که اثر گازکلر ، آب‌کلر تازه و آب‌کلر کهنه بر کاغذ تورنسل چه تفاوتی دارد .

۵ ـ محلول اسیدی ید در یدید پتاسیم که قهوه‌ای رنگ است بر اثر افزودن یون‌نیترات پر رنگتر و بر اثر افزودن یون فسفیت ، بی‌رنگ می‌شود . علت را توضیح دهید .

۶ ـ ۱۰۰ سانتیمتر مکعب محلول اسیدکلریدریك با یك گرم کربنات کلسیم خنثی‌شده است: غلظت و نرمالیته اسید را تعیین کنید .

۷ ـ از اثر ۱۰CC محلول اسیدسولفوریك رقیق بر فلز روی ۵۶ سانتیمتر مکعب گاز در شرایط متعارفی تولید شده است .

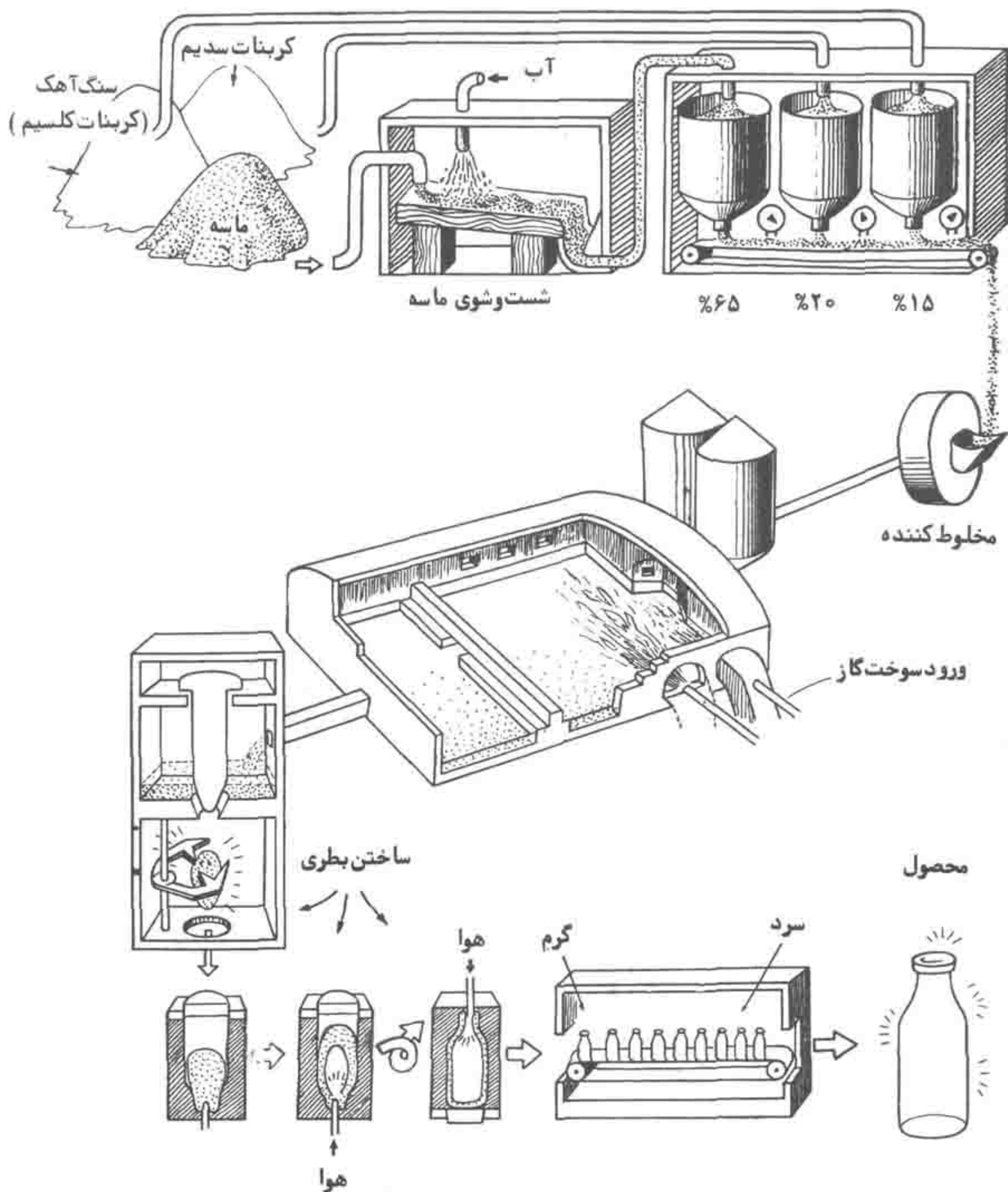
الف ـ غلظت معمولی ، مولاریته و نرمالیته اسید را حساب کنید .

ب ـ جرم روی به‌کار رفته چقدر است ؟

پ ـ چند لیتر هوا برای سوختن کامل گاز حاصل لازم است ؟

۸ ـ چرا کاغذ صافی آغشته به‌محلول یدید پتاسیم درمجاورت ازن قهوه‌ای رنگ می‌شود ؟

۹ ـ چرا آب باران خالص‌ترین آب طبیعی است ؟ چرا آب رودخانه ، ناخالص وچرا آب دریا و دریاچه‌ها غلیظ‌تر از آب معمولی است ؟



طرح ساده‌ای از صنعت شیشه‌سازی

۱۰ـ اگر ۷۰CC گاز ئیدروژن و ۵۰CC گاز اکسیژن را مخلوط کرده و در دستگاه مناسبی منفجر کنیم . چه مقدار گاز واز کدام یك باقی می‌ماند ؟

۱۱ـ ۱۰CC محلول یك مولارسولفات مس را تبخیر کرده‌ایم . درنتیجهٔ این عمل ۲/۵ گرم سولفات مس بلورین بدست می‌آید. عدهٔ مولکولهای آب تبلورسولفات مس را تعیین کنید .

۱۲ـ ۳/۲ گرم گوگرد ساییده راباگردآهن بمقدارلازم‌مخلوط می‌کنیم وحرارت می‌دهیم. درخاتمه ماده سیاه‌رنگی باقی می‌ماند. بافرض آنکه تمام گوگرد به سولفید آهن تبدیل شده باشد ، مقدار این ماده را حساب کنید .

۱۳ـ ۰/۳۲ گرم‌فلزمس را با اسید سولفوریك غلیظ گرم می‌کنیم تاکاملا حل‌شود. حجم گاز تولید شده را در شرایط متعارفی حساب کنید . این گاز چندگرم پتاس را به صورت محلول کاملا خنثی می‌کند ؟

۱۴ـ چرا اسیدسولفوریك را برای تهیهٔ بسیاری از اسیدهای دیگر به‌کار می‌برند ؟

۱۵ـ می‌خواهیم رطوبت گازهای زیر را بگیریم‌کدام یك از آنها را می‌توان بوسیلهٔ اسید سولفوریك غلیظ خشك کرد؟ گاز دی‌اکسید گوگرد ، گاز سولفید ئیدروژن ، گاز اکسیژن ، گاز دی‌اکسید کربن ، گاز آمونیاك .

۱۶ـ چرا هالوژنها درطبیعت به‌حالت‌آزاد یافت نمی‌شوند ؟

۱۷ـ باآن‌که‌اکسیژن گازی شکل وگوگرد جامد است چه‌شواهدی باعث شده است که‌آنها را دریك خانواده کنارهم قراردهیم ؟

۱۸ـ سه ظرف شیشه‌ای بدون برچسب، هریك محتوی یکی ازگازهای : اکسیژن، نیتروژن وآمونیاك می‌باشد . چگونه هر یك ازآنها را تشخیص می‌دهید ؟

۱۹ـ آیا می‌توان برای اثبات اینکه فلوئور ازکلرفعالتر است، گاز فلوئور را درمحلول‌آبی کلرید سدیم واردکرد ؟ چرا ؟

۲۰ـ چندگرم کلریدآمونیم راباید باپتاس جامد عمل‌کرد تا ۲۸۰CC گاز آمونیاك درشرایط متعارفی بدست‌آید ؟

۲۱ـ چگونه می‌توانید فسفر را به‌فسفات‌کلسیم تبدیل کنید .

۲۲ـ ۰/۰۲ مول از هر یك از کلریدهای عناصر c ، b ، a را در سه ظرف جداگانه در آب حل کرده و به محلول حاصل نیترات نقره کافی اضافه کرده‌ایم . وزن رسوبهای کلرید نقره تولید شده به ترتیب ۲/۸۷ ، ۵/۷۴ ، ۸/۶۱ گرم شده است . اولا تعیین‌کنید هر یك ازعناصر فوق به‌کدام گروه از جدول تناوبی تعلق دارد ؟ ثانیاً اگر این عناصر در دوره سوم جدول تناوبی قرارگرفته باشند با استفاده از جدول تناوبی نام آنها را بیابید و کلیه واکنشهای انجام شده در این عمل را بنویسید .

۲۳ـ هریك ازمشخصات زیر درموردکدام یك از هالوژنها صدق می‌کند

الف ـ ازهمه الکترونگاتیوتر است . (   )

ب ـ درتصفیهٔ بهداشتی آب به‌کارمی‌رود . (   )

پ ـ رنگ آن زرد مایل به سبز است. (   )

ت ـ ازهالوژنهای دیگرفراوانتر است . (   )

ث ـ فقط از روش الکترولیز می‌توان آن را تهیه‌کرد . (   )

ج ـ در دمای معمولی مایع است . (   )

چ ـ چسب نشاسته را آبی رنگ می‌کند . (   )

ح ـ درصنعت ازآب دریا تهیه می‌شود . (   )

خ ـ درطبیعت یافت نمی‌شود . (   )

د ـ برآب بشدت اثرمی‌کند و اکسیژن آزاد می‌کند . (   )

۲۴ـ در مقابل جمله‌های صحیح حرف (ص) و در مقابل جمله‌های غلط حرف (غ) قرار دهید:

الف ـ برای نوشتن روی شیشه می‌توان از اسید یدیدریك استفاده‌کرد. (   )

ب ـ فلوئور فعالترین غیرفلزهاست . (   )

پ ـ کلر نیزمی‌تواند مانند ید دارای ظرفیت ۷ باشد . (   )

ت ـ فلوئور چون درخارجی‌ترین سطح انرژی خود، ۷ الکترون دارد می‌تواند هفت‌ظرفیتی باشد . (   )

ث ـ فعالیت شیمیایی گوگرد ازکلر بیشتر است . (   )

ج ـ چون فسفر در مقابل هوا خود به‌خودآتش می‌گیرد پس فعالیت شیمیایی آن از نیتروژن بیشتر است (   )

چ ـ فلوئور می‌تواندکربن را ازترکیباتش خارج‌کند . (   )

۲۵ـ باآن‌که ساختمان جامدهای کربن و سیلیسیم‌مشابه است چرا نقطهٔ ذوب سیلیسیم‌خیلی پایین‌تر ازکربن است ؟

۲۶ ـ دو عنصرکربن و سیلیسیم اکسیدهایی می‌سازند که فرمول آنها بهم شبیه است ، CO_2 و SiO_2 اولی در $-78/5°C$ تصعید می‌شود . دومی درحدود $1700°C$ ذوب می‌شود و در حدود $2200°C$ می‌جوشد. علت این تفاوت زیاد را در خواص دوجامد نامبرده بیان کنید.

۲۷ـ هریك از عبارتهای صفحهٔ بعد توصیفی برای نوعی جامد است . عبارتها را به دقت بخوانید و درکنار هر یك ، حرف مناسبی که نماینده نوع جامد است ، بنویسید .

عبارت	نوع جامد
ـ شبکه‌ای از یونهای مثبت که در دریای الکترونی شناور هستند	الف ـ جامد یونی
ـ ماده‌ای با نقطه ذوب بسیار پائین است	ب ـ جامد کووالانسی
ـ جامد سختی که در مایعات قطبی محلول است	ج ـ جامد مولکولی
ـ رسانای خوبی برای الکتریسیته و گرماست	د ـ جامد فلزی
ـ سخت و شکننده و نارسانای الکتریسیته و گرماست	
ـ فقط در حالت مذاب رسانای الکتریسیته است	

۲۸ ـ ۵cc از یك محلول پراکسید ئیدروژن را اختیار کرده و به‌آن یدید پتاسیم کافی و چند قطره اسید سولفوریك افزوده‌ایم . به محلـول حاصل کمی چسب نشاسته اضافه کرده‌ایم، محلول آبی رنگ شده است . آزمایش نشان داده است‌که برای بی‌رنگ‌کردن محلول بدست‌آمده ۱۲۵cc محلول دسی نرمال تیو سولفات سدیم مصرف می‌شود . معادله شیمیایی واکنشهای انجام شده را نوشته و ارزش حجمی پراکسیدئیدروژن را محاسبه‌کنید .

۲۹ ـ در محلول آب‌آهك ، گاز دی‌اکسیدکربن وارد کرده‌ایم محلول ابتدا شیری رنگ و پس از مدتی مجدداً شفاف شده است . معادله واکنشهای انجام شده را بنویسید .

بخش دوم
شیمی ترکیبات کربن
(شیمی آلی Organic Chemistry)

پیش گفتار

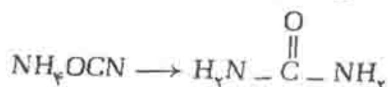
مقدمه تاریخی ـ موضوع و سیر تکاملی شیمی آلی ـ اگرچه ترکیبهائی مانند قند ، نشاسته ، الکل ، نیل و غیره از زمانهای خیلی قدیم شناخته شده بود ، با وجود این، شیمی این ترکیبات تا اوایل قرن هیجدهم پیشرفتی نکرد. درسال ۱۶۷۵ میلادی، لومری (Lemery) دانشمند فرانسوی درکتاب مشهور خود با نام « درسهای شیمی » ترکیبهایی را که ازمنابع طبیعی بدست می آید ، به سه دسته تقسیم کرد: ۱ـ ترکیبهای معدنی، ۲ـ ترکیبهای گیاهی، ۳ـ ترکیبهای حیوانی. درسال ۱۷۸۴، لاوازیه (Lavoisier) نشان داد که تمام ترکیبهائی که ازمنابع گیاهی وحیوانی بدست می آیند، حداقل دارای کربن وئیدروژن و دربسیاری ازموارد دارای نیتروژن نیزمی باشند. بررسیهای بعدی نشان داد که دربرخی موارد، یك ترکیب معین را می توان هم از منابع حیوانی وهم ازمنابع گیاهی بدست آورد . بنابراین آشکار گردید که تفاوت چندانی بین ترکیبهای گیاهی وترکیبهای حیوانی موجود نیست و لزومی ندارد که آنهارا در دو گروه جداگانه مطالعه کنیم. با این ترتیب مواد طبیعی بدو دسته تقسیم شد :

۱ـ ترکیبهای آلی (Organic Compounds) . این ترکیبها فراورده هایی ازگیاهان و حیوانات هستند ، به زبان دیگر بوسیله موجود زنده ساخته می شوند . ۲ـ ترکیبهای غیرآلی (Inorganic Compounds) یا معدنی ـ این ترکیبها ازموجودات زنده بدست نمی آیند .

ساختمان پیچیده ، قابلیت سوختن و تفاوتهای چشمگیر دیگر که بین ترکیبهای آلی و معدنی دیده می شد ، برزیلیوس (Berzelius) را برآن داشت تا درسال ۱۸۱۵ نظریه « نیروی حیاتی » (Vital Force) را ابرازکند .

به عقیده برزیلیوس ، قوانین حاکم بر تهیه ترکیبهای آلی از عناصر سازنده آنها با قوانین حاکم برچگونگی تشکیل ترکیبهای معدنی تفاوت دارند، بطوری که ترکیبهای آلی فقط به کمك نوعی نیروی حیاتی پدید می آیند. بنابراین تهیه آنها از راههای آزمایشگاهی غیرممکن می نمود .

در سال ۱۸۲۸ ، وهلر[1] دانشمند آلمانی توانست سیانات آمونیم را که یك ترکیب معدنی است ، به اوره یعنی ترکیبی که فقط ازمنابع حیوانی بدست می آمد تبدیل کند :



$$NH_4OCN \longrightarrow H_2N - \overset{\overset{\large O}{\|}}{C} - NH_2$$

۱ـ فردریك وهلر (F. Wohler ، ۱۸۰۰ ـ ۱۸۸۲)

سنتز اوره ازاین راه پایه‌های دیوارموجود بین‌ترکیبهای آلی وترکیبهای‌معدنی واست‌کرد. درسال ۱۸۴۸ کولبه (Kolbe) دانشمندآلمانی، اسیداستیك را ازحرارت دادن سیانیدمتیل با پتاس تهیه‌کرد . با سنتزمتان به‌وسیله برتلو (Berthelot) دانشمند فرانسوی درسال ۱۸۵۶ این دیوار به‌کلی فروریخت . با ازمیان رفتن تفاوتهای بنیادی موجود بین این دودسته ترکیب، چنین به‌نظر می‌رسد که استفاده ازکلمه‌های آلی ومعدنی دیگر لزومی نداشته باشد و می‌توان به‌جای ترکیبهای آلی از نـام ترکیبهای‌کربن استفاده‌کرد . درحال حاضر دونام‌گذاری فوق باوجود آن‌که مفهوم حقیقی خود را از دست داده‌اند همچنان مـورد استفاده می‌باشند . شاید بتوان بـرای توجیه ادامه طبقه‌بندی مواد شیمیایی به‌آلی ومعدنی ، دلایل زیر را بیان‌کرد :

۱ـ تعداد ترکیبهای‌کربن خیلی بیشتراز ترکیبهای شناخته شده ازعناصر دیگراست. (تعداد ترکیبهای آلی مدتهاست‌که ازمرز یك میلیون‌گذشته است) .

۲ـ اتمهای‌کربن می‌توانند با یکدیگر ترکیب شوند و زنجیرهای طویل تشکیل دهند . این خاصیت درعناصر دیگرخیلی‌کمتر دیده می‌شود .

۳ـ تمام ترکیبهایی‌که تاکنون به نام ترکیبهای آلی شناخته شده‌اند دارای‌کربن می‌باشند . ترکیبهایی مانند منوکسیدکربن (CO) ، دی‌اکسیدکربن (CO_2) ، کربناتها (مانندکربنات سدیم Na_2CO_3) ، سولفیدکربن (CS_2) و غیره که بیشتر در بین مواد معدنی مشاهده می‌شوند معمولا در مبحث شیمی معدنی بررسی می‌شوند

فصل اول

ئیدروکربنها

دراین فصل ، بررسی ترکیبات کربن را با ئیدروکربنها (Hydrocarbons) که ترکیبهای گوناگونی از کربن وئیدروژن هستند، آغاز می‌کنیم. ازآنجاکه متان (CH_4) ساده‌ترین ئیدروکربن است، ابتدا این ترکیب را بررسی می‌کنیم .

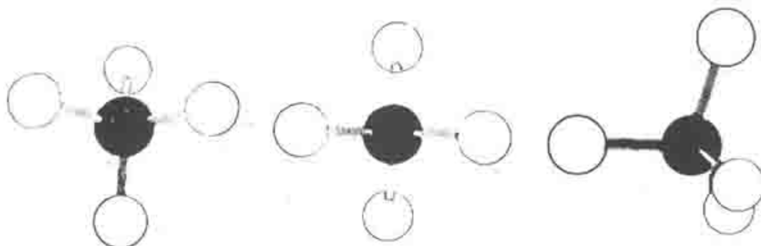
۱ـ متان CH_4 ، ساده‌ترین ترکیب آلی

متان ساده‌ترین ترکیب آلی است که ازیك اتم کربن وچهاراتم ئیدروژن تشکیل شده است . همان‌طوری که می‌دانید نحوهٔ قرارگرفتن اتمها در مولکول متان به‌صورتی است که در مجموع یك چهاروجهی منتظم به‌وجود می‌آورند . اتم کربن درمرکز و هریك از اتمهای ئیدروژن دریکی از رئوس این‌چهاروجهی قرارمی‌گیرند، درنتیجه زوایای پیوندی برابر ′۱۰۹°,۲۸ می‌باشند. برای نمایش هندسی مولکول متان ازمدلهای مختلفی استفاده می‌شود .

۱ـ روش فرمول گسترده ومدل نقطه‌ای ـ چنان‌که می‌دانید برای سادگی‌مولکول متان رابافرمول الکترون‌نقطه‌ای یا گسترده مطابق شکلهای زیرنشان می‌دهند



۲ـ روش‌گلوله ومیله (یاگلوله وفنر) ـ دراین روش اتمهای کربن و ئیدروژن را به‌صورت گلوله با اندازه و رنگهای مختلف وپیوندهای موجود بین‌آنهارا به‌صورت فنر یامیله‌نشان می‌دهند. دراینجا نیز زوایای پیوندی با مقدار واقعی مطابقت دارند . ازاین روش بیشتر به‌منظورنشان دادن آرایش فضایی اتمها درمولکول (شکل فضایی مولکول) استفاده می‌شود :



۴- روش بهم فشرده - دراین روش اتمها را از گلوله‌های پلاستیکی می‌سازند و شعاع آنهـا متناسب باشعاع اتمها انتخاب می‌شود. دراینجا نیز زوایای پیوندی بامقدار واقعی‌مطابقت دارد. دراین روش طول پیوند نیز رعایت می‌شود :

معمولا مدلی راکه با این روش بدست می‌آید، مدل فضاپر کن (Space Filling) می‌نامند.



وجود درطبیعت و برخی خواص - متان یکی ازتشکیل دهنده‌های اصلی گاز طبیعی است و بیش‌از ۹۷ درصدآن را تشکیل می‌دهد. در گازهای حاصل از پالایش نفت نیزموجود است. درحدود ۳۰ درصد گازهای حاصل ازتقطیر زغال سنگ متان می‌باشد. چون محصول‌نهائی تجزیه وتخمیر گیاهان درغیاب هواست، ازاین‌رو درمعادن زغال سنگ و درسطح مردابها مشاهده می‌شود . (بههمین علت گاهی آن را گاز مرداب می‌نامند.) متان خالص گازی است بی‌رنگ وبی‌بو ، از هوا سبکتراست سنگینی آن نسبت بهوا $d = \frac{M}{۲۹} = \frac{۱۶}{۲۹}$ [1] است. می‌دانید که‌پیوندهای کربن-ئیدروژن‌درمولکول متان قطبی است ولی چون مولکول دارای مرکز تقارن است، متان روی‌هم رفته غیرقطبی می‌باشد ونیروی جاذبه موجود بین مولکولهای‌آن ازنوع نیروهای واندروالسی است. به‌علت‌کوچکی زیاد مولکول متان ، این نیروها نیز ناچیز بوده و ازاین‌رو نقطه‌ذوب و جوش آن بسیار پایین است و با اندکی انرژی گرمایی می‌توان متان جامد را ذوب یاتبخیر کرد. (نقطه ذوب متان ۱۸۲/۵°C- ونقطه جوش آن ۱۶۱/۵°C- است). همانطوری که گفتیم متان در دمای معمولی گازی شکل است و به سختی تبدیل به مایع می‌شود .

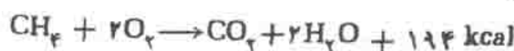
۱- چگالی گازها نسبت بهوا از تقسیم‌وزن حجم معینی ازگاز بر وزن هوای هم‌حجمش به‌دست می‌آید $\left(d=\frac{m}{m'}\right)$. اگر شرایط متعارفی باشد و حجم مـورد نظر ۲۲/۴ لیتر درنظر گـرفته شود می‌توان نوشت $d = \frac{\text{وزن ۲۲/۴ لیتر ازگاز}}{\text{وزن ۲۲/۴ لیترهوا}}$. ازطرفی می‌دانیم که ۲۲/۴ لیتر از هرگاز ، یك مول از آن‌گازمی‌باشد پس به‌جای وزن ۲۲/۴ لیتر گاز، جرم مولکولی‌گاز (M) راقرارمی‌دهیم. درشرایط متعارفی هرلیتر هوا درحدود ۱/۲۹۳ گرم وزن داردکه وزن ۲۲/۴ لیتر آن تقریباً ۲۹ گرم‌می‌گردد. پس برای تعیین چگالی یك‌گاز معمولا جرم مولکولی آن را بر ۲۹ تقسیم می‌کنند $\left(d=\frac{M}{۲۹}\right)$.

پرسش ۱- باتوجه به مقدارکم نیروهای واندروالسی میان مولکولهای متان توضیح دهید که چرا نمی‌توان این گاز را تنها با سردکردن وبدون متراکم‌نمودن به مایع تبدیل نمود .

پرسش ۲- آزمایش نشان می‌دهدکه حلالیت متان درآب بسیارکم ولی درحلالهای آلی نظیر نفت وبنزین زیاد است. علت را توضیح دهید.

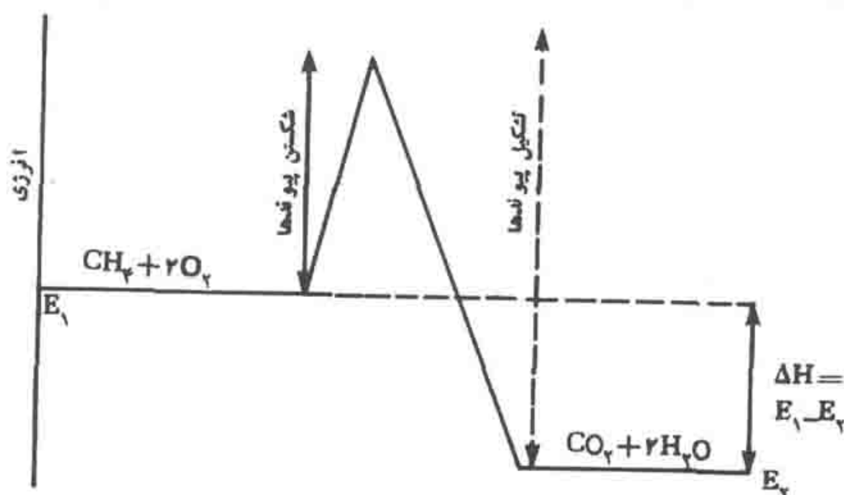
درمقام‌مقایسه با سایرترکیبهای‌آلی، متان ترکیبی بسیارپایدار است و تا دمای ۱۰۰۰درجه تجزیه نمی‌شود .

سوختن متان - مخلوط یك حجم متان و دوحجم اکسیژن، به‌کمك شعله یا جرقهٔ الکتریکی منفجر می‌شود. به‌همین‌جهت، اغلب درمعادن زغال‌سنگ انفجارهایی صورت می‌گیرد وخسارتهای جانی و مالی فراوان وارد می‌سازد . از سوختن متان، مقداری دی‌اکسیدکربن وآب وازهمه مهمتر مقدار قابل توجهی گرما تولید می‌شود. گرمای سوختن مولی‌متان ۱۹۴کیلوکالری است واین مقدار گرما ازسوختن یك مول ازاین گاز به‌دست می‌آید :



$$CH_۴ + ۲O_۲ \longrightarrow CO_۲ + ۲H_۲O + ۱۹۴\ kcal$$

به یاد داریدکه این مقدار انرژی تفاوت بین انرژی مصرف شده برای شکستن پیوندها در مولکول متان و اکسیژن و انرژی حاصل از تشکیل پیوندهای میان اتمهای ئیدروژن و اکسیژن وهمچنین اتمهای‌کربن و اکسیژن می‌باشد .



توجیه چگونگی پیدایش‌گرمای سوختن متان- باتوجه به‌جدول انرژی پیوند، انرژی پیوند C_H برابر ۹۸کیلوکالری می‌باشد . بنابراین برای شکستن چهارپیوند C_H درمولکول متان (۴×۹۸=۳۹۲) کیلوکالری انرژی مصرف می‌شود . همچنین انرژی لازم برای شکستن پیوند O=O در مولکول اکسیژن برابر ۱۱۹کیلوکالـری است‌که چون در معادله سوختن کامل متان

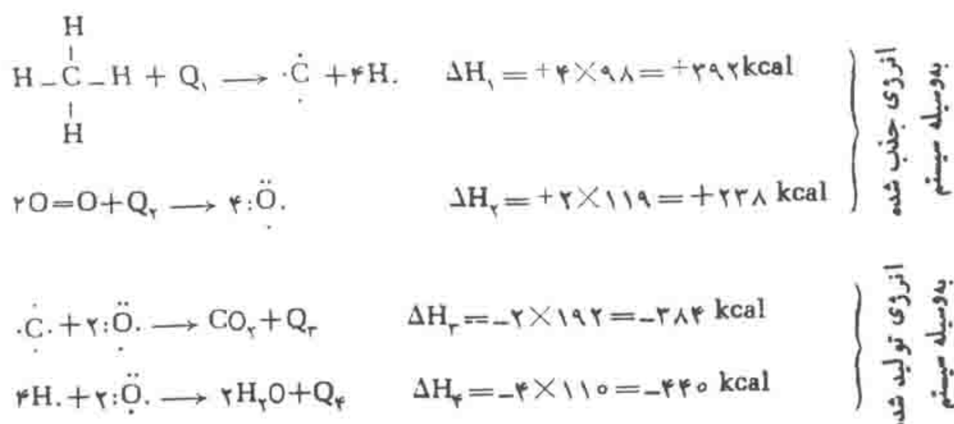
دومولکول اکسیژن مصرف می‌شود ازاین‌رو (۲۳۸=۱۱۹×۲) کیلوکالری انرژی نیزدراین‌مورد مصرف می‌شود . بـا این ترتیب جمع کل انـرژی مصرف شده برای شکستن پیوندهـا بـرابـر (۶۳۰=۲۳۸+۳۹۲) کیلوکالری می‌باشد .

حال به محاسبه انرژی حاصل ازتشکیل پیوندهامی‌پردازیم. چون‌انرژی پیوند C=O برابر ۱۹۲ کیلوکالری می‌باشد پس انرژی‌تولید شده ازپیدایش یك مول $CO_۲$ از اتمهای کربن واکسیژن برابر (۳۸۴=۱۹۲×۲) کیلوکالری است. انرژی پیوند O—H برابر ۱۱۰ کیلوکالری وانرژی آزاد شده از پیدایش دومول آب ازاتمهای ئیدروژن و اکسیژن برابر (۴۴۰=۱۱۰×۴) کیلو کالری‌می‌باشد. با این‌ترتیب‌جمع کل‌انرژی‌تولید شده‌ازتشکیل‌پیوندهابرابر (۸۲۴=۴۴۰+۳۸۴) کیلوکالری خواهد بود .

چون درشیمی مقدار گرمایی را که سیستم جذب می کند بـا علامت مثبت و مقدار گرمایی که تولید می‌نماید باعلامت منفی نشان می‌دهند ، بنابراین در واکنش سوختن متان، مقدار گرمای‌آزاد شده به‌صورت زیرمحاسبه می‌شود .

$\Delta H = +۶۳۰ - ۸۲۴ = -۱۹۴$ kcal/mole

می‌توان‌مقادیر گرمای جذب شده وتولید شده طبق قرارداد بالا را به‌صورت زیرخلاصه کرد:



چون انرژی آزاد شده جمع جبری انرژیهای جذب شده وتولید شده می‌باشد، بنابراین :

$$\Delta H = (\Delta H_۱ + \Delta H_۲) + (\Delta H_۳ + \Delta H_۴)$$

$$\Delta H = (+۳۹۲+۲۳۸) + (-۳۸۴-۴۴۰) = -۱۹۴ \text{ kcal}$$

چنان‌که ملاحظه می‌شود، سوختن‌متان یك‌واکنش گرمازاست‌که درآن، سیستم‌مقداری انرژی از دست می‌دهد و به‌همین علت ΔH آن منفی است. بدیهی است‌که دریك واکنش گرماگیر که سیستم درآن مقداری انرژی جذب می کند، ΔH ، مثبت خواهد بود .

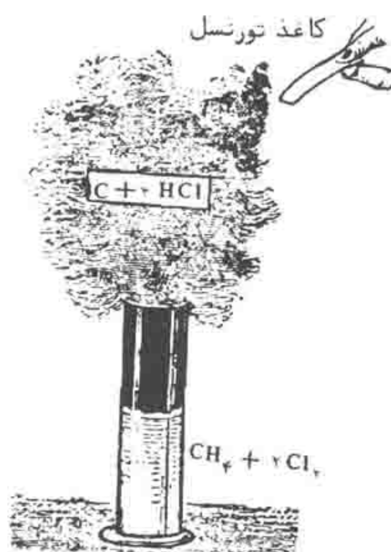
سوختن کامل متان از نظر تولید انرژی حرارتی قابل استفاده می‌باشد (استفاده از گاز طبیعی به عنوان سوخت). درصنعت ازسوختن ناقص متان استفاده کرده، دوده تهیه می‌کنند:



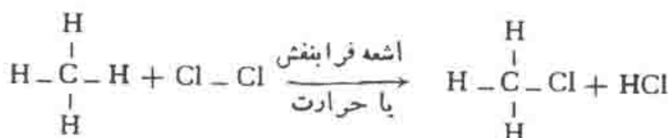
$$CH_4 + O_2 \longrightarrow 2H_2O + C \quad \text{(دوده)}$$

ماده اخیر درصنایع لاستیك سازی، رنگسازی، تهیه واکس وغیره مصرف فراوانی دارد .

کلراسیون متان ـ مخلوط گاز متان و کلر درمقابل نورمستقیم منفجر شده ، دوده وکلرید ئیدروژن تولید می‌کند . چنین واکنشی به علت آنکه کلیه پیوندهای بین اتمهای تشکیل دهنده شکسته شده و ساختمان چهاروجهی مولکول‌متان درهم می‌ریزد، اصطلاحاً واکنش تخریبی‌نامیده می‌شود. واکنش



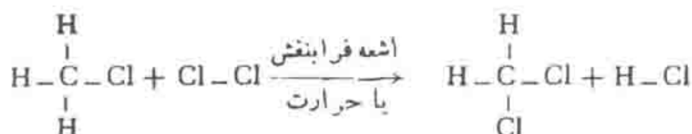
متان وگاز کلر در برابر اشعه فرابنفش و یا دردمای ۲۵۰ تا ۴۰۰ درجه به‌نحو متفاوتی صورت می‌گیرد و درنتیجه کلرید ئیدروژن وترکیبی به‌فرمول CH_3Cl حاصل می‌شود. این‌عمل راکلراسیون می‌نامند. محصول آلی واکنش CH_3-Cl ،کلرید متیل[1] یا کلرومتان نام دارد. واکنش کلراسیون متان نمونه‌ای از واکنشهای جانشینی است، زیرا دراین واکنش یك‌اتم‌کلر، جای یك اتم ئیدروژن را می‌گیرد .



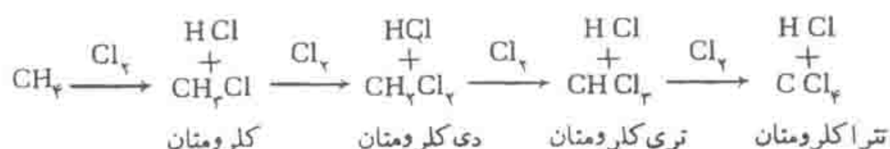
$$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H + Cl-Cl \xrightarrow[\text{یا حرارت}]{\text{اشعه فرابنفش}} H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-Cl + HCl$$

۱ـ گروه CH_3 ـ راکه از برداشتن یك ئیدروژن از متان حاصل شده وبنابراین یك ظرفیتی می‌باشدگروه متیل می‌نامند .

با ادامه کلراسیون، کلرید متیل نیز تحت تأثیر کلر به CH_2Cl_2 (دی‌کلرومتان) تبدیل می‌شود. دراین عمل یکی دیگر ازاتمهای ئیدروژن درمولکول کلرید متیل به‌وسیله یك اتم کلر جانشین می گردد.



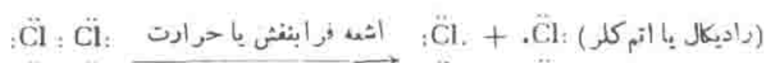
به‌همین ترتیب اتمهای ئیدروژن باقیمانده برروی کربن نیز می‌توانند به‌وسیله اتمهای کلر جانشین شوند و دوترکیب آلی دیگر به‌نامهای تری‌کلرومتان یاکلروفرم $CHCl_3$ وتتراکلرومتان یا تتراکلریدکربن CCl_4 به‌دست می‌آید. کلروفرم به‌عنوان داروی بیهوشی وتتراکلریدکربن به‌عنوان حلال به‌کارمی‌رود. ماده اخیر به علت سنگینی (چگالی بخار آن نسبت به‌هوا $d = \frac{M}{۲۹} = \frac{۱۵۴}{۲۹}$ است) وغیرقابل اشتعال بودن در بعضی موارد نیز به‌عنوان آتش‌نشان مصرف می‌شود. واکنشهای متوالی کلراسیون متان را می‌توان به‌صورت زیرخلاصه نمود:



چگونگی واکنش کلراسیون ـ برای پی‌بردن به چگونگی کلراسیون متان ونقش اشعه فرابنفش در این عمل به‌جاست مطالعه خودرا با پرسشهایی مانند زیر آغازکنیم:

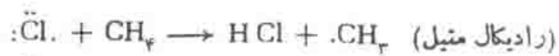
چگونه مولکول متان به مولکول کلرید متیل تبدیل می‌شود؟ آیا این تبدیل طی یك مرحله صورت می گیرد یا ازمراحل مختلفی می گذرد؟ اگر واکنش چند مرحله‌ای است، این مرحله‌ها چگونه انجام می‌شوند؟ بالاخره نقش اشعه فرابنفش یا حرارت دراین واکنش چگونه است؟

برای آغاز واکنش کلر با متان درابتدا باید پیوندی شکسته شود. جدول انرژی پیوند نشان می‌دهد که انرژی لازم بـرای گسستن پیوند C_H خیلی بیشتر از انرژی لازم برای شکستن پیوند Cl_Cl می‌باشد. بنابراین منطقی به‌نظرمی‌رسد که تحت‌تأثیر اشعه‌فرابنفش و دردمای معمولی ابتدا پیوند Cl_Cl به صورت زیرشکسته می‌شود. می‌دانید که این عمل به ۵۸ کیلوکالری برمول انرژی نیاز دارد.



معمولا یك اتم (مانندکلر) و یاگروهی متشکل از اتمها را که دارای یك الکترون منفرد باشند، «رادیکال آزاد» می‌نامند. رادیکال آزادکلر می‌تواند یك اتم ئیدروژن از مولکول متان

بگیرد و کلرید ئیدروژن همراه با یك رادیکال آزاد متیل ایجاد کند .

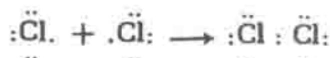


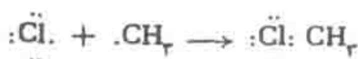
رادیکال آزاد متیل به‌نوبه خود می‌تواند به یك مولکول کلر حمله کرده و با گرفتن یك اتم کلر از آن یك رادیکال آزاد کلر برجای گذارد .

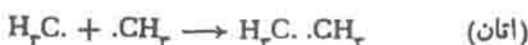


این اعمال همچنان زنجیروار تکرار می‌شود و به‌همین دلیل این‌گونه واکنشها را واکنش زنجیره‌ای (Chain Reaction) می‌نامند .

با پیشرفت واکنش زنجیره‌ای به‌تدریج برغلظت CH_3Cl افزوده شده و ازغلظت متان کاسته می‌شود. ازطرفی چون رادیکالهای‌آزاد متیل وکلر بسیارفعال هستند ممکن است به‌گونه‌های دیگری در واکنش شرکت کنند مثلا :







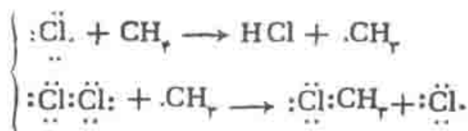
این واکنشها باعث ازبین رفتن رادیکالهای‌آزاد می‌شوند ودرنتیجه واکنش زنجیره‌ای‌متوقف می‌گردد .

سایر واکنشهای‌زنجیره‌ای‌نیزمانند واکنش زنجیره‌ای‌فوقطی سه مرحله زیرانجام‌می‌گیرند:

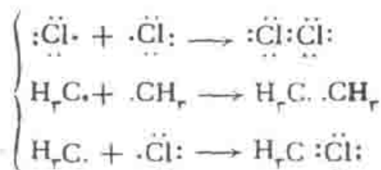
۱ـ مرحله آغازی (Initiation Step) مانند :



۲ـ مرحله انتشار (Propagation Step) مانند :



۳ـ مرحله پایانی (**Termination Step**) مانند :

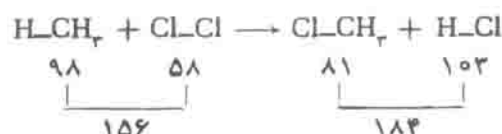


بررسی جزء به جزء مراحل واکنش را اصطلاحاً «مکانیسم واکنش» می‌نامند.

در پایان یادآور می‌شویم که واکنشهای جانشینی نظیر واکنش کلراسیون متان را که ازطریق تشکیل رادیکال آزاد انجام می‌گیرند، واکنش جانشینی رادیکالی می‌نامند.

بررسی کلراسیون متان از دیدگاه انرژی پیوندی ـ در تبدیل متان به کلرید متیل دونوع پیوند، یکی پیوند Cl−Cl و دیگری پیوند H_3C-H می‌شکند. چنان که می‌دانید، شکستن پیوندهـای شیمیایی مستلزم صرف مقداری انرژی‌است. شکستن پیوند Cl−Cl به ۵۸ کیلوکالری برمول وشکستن پیوند C−H به ۹۸ کیلوکالری برمول نیاز دارد. بنابراین مجموع انرژی مصرف شده دراین‌مورد برابر:

۱۵۶=۵۸+۹۸ کیلوکالری برمول می‌باشد. درعین‌حال دراین واکنش دونوع پیوند، یکی‌پیوند H_3C-Cl و دیگری پیوند H−Cl تشکیل می‌شود. تشکیل پیوندها باآزاد شدن مقداری انرژی همراه است. دراین مورد چون انرژی پیوند C−Cl برابر ۸۰ کیلوکالری و پیوند H−Cl برابر ۱۰۳ کیلوکالری‌می‌باشد، جمعاً ۱۸۴=۸۱+۱۰۳ کیلوکالری‌برمول انرژی‌تولیدمی‌شود. هرگاه‌مانند قبل انرژی جذب شده به‌وسیله سیستم را باعلامت مثبت و انرژی‌تولید شده راباعلامت منفی درنظربگیریم، گرمای واکنش کلراسیون متان به‌صورت زیرمحاسبه می‌شود:



$$H{-}CH_3 + Cl{-}Cl \longrightarrow Cl{-}CH_3 + H{-}Cl$$

۹۸ ۵۸ ۸۱ ۱۰۳

۱۵۶ ۱۸۴

ΔH=۱۵۶ − ۱۸۴ = −۲۸ kcal/mole

بدیهی است‌که چون ΔH دراین واکنش منفی است، واکنش گرمازا می‌باشد.

اثرسایر هالوژنها برمتان (هالوژناسیون متان) ـ می‌دانیدکه با زیاد شدن عدد اتمی هـالـوژن فعالیت شیمیایی‌آن‌کم می‌شود. **بهمین‌دلیل اثر برم برمتان‌کاملا شبیه اثرکلرمی‌باشد ولی واکنش** کندترصورت می‌گیرد. ید اصولا برمتان بی‌تأثیر است. اثرفلوئور برمتان بقدری شدید است‌که حتی درتاریکی و دمای معمولی‌کنترل آن مشکل است و واکنش تخریبی صورت می‌گیرد. بنابراین شدت واکنش هالوژنها با متان مشابه فعالیت شیمیائی آنها درسایر واکنش‌هاست

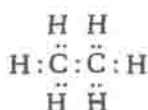
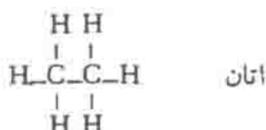


$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$$

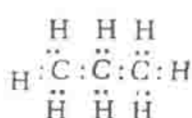
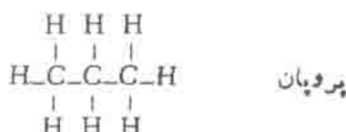
۲ـ ئیدروکربنهای هم‌خانواده متان

قبلا با ساده‌ترین ترکیب آلی یعنی متان CH_4 آشنا شدید. اگر به‌جای یك ئیدروژن متان،

یک گروه متیل ($-CH_3$) قراردهیم. ترکیب دیگری بەدست می‌آوریم که دارای دواتم کربن وشش اتم ئیدروژن است واتان نام دارد :

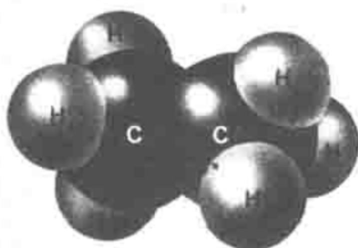
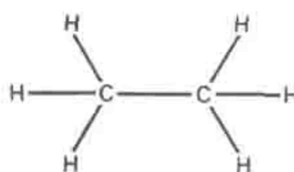
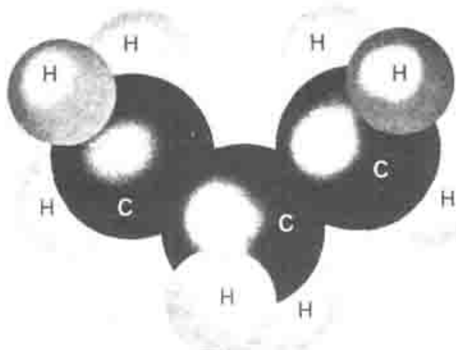
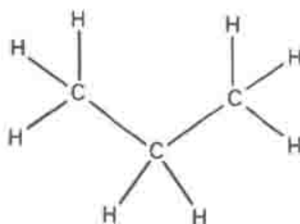


اتان

بەهمین ترتیب اگر بەجای یکی از ئیدروژنهـای اتان یک گروه متیل ($-CH_3$) قراردهیم، عضو بعدی این‌خانواده یعنی پروپان بەدست می‌آید :



پروپان

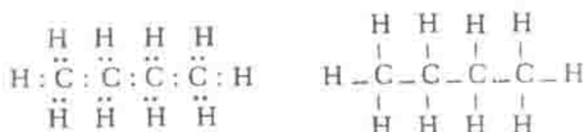
دراینجا ازمقایسه این ئیدروکربنها با یکدیگر ملاحظه می‌شود که هرترکیب باترکیب بعدی یا قبلی خود فقط دریک ($-CH_2-$)اختلاف دارد. این‌نوع ترکیبات راکه تفاوت آنها دریک یاچند ($-CH_2-$) می‌باشد هومولوگ (Homologous) می‌نامند.

آرایش فضایی هریک‌ازاتمهای کربن درمولکولهای‌اتان و پروپان‌نیزمانند متان چهاروجهی است وبنابراین زوایای پیوندی H\C/H و H\C/C و C\C/C همگی‌مانند زوایای‌پیوندی در متان برابر $109°28'$ می‌باشند. مدلهای زیر ساختمان مولکولی اتـان و پروپان را مجسم می‌نمایند.

همانطوری که گفته شد دراین ترکیبها ، هرترکیب بـا ترکیب قبلی و یا بعدی خود دریك ($-CH_2-$) تفاوت دارد . یعنی به ازای هـر اتم کربن ، دواتم ئیدروژن بـه ئیدروکربن قبلی اضافه می‌شود . پس اگرتعدادکربن n باشد تعداد ئیدروژنها 2n خواهد بود ازطرفی چون متان کهاولین عضو این خانواده است ، خود دواتم ئیدروژن بیشتر از $-CH_2-$ دارد ، پس می‌توان فرمول کلی ئیدروکربنهای این خانواده را $(CH_2)n+2H$ نوشت. این‌فرمول را معمولاً برای سادگی به‌صورت C_nH_{2n+2} می‌نویسند، یعنی دراین ئیدروکربنها تعداد اتمهای‌ئیدروژن درهرمولکول ۲ اتم بیشتر از ۲ برابر تعداد اتمهای‌کربن است .

با این‌ترتیب دراین‌خانواده بعدازپروپان، ترکیبی با فرمول C_4H_{10} خواهیم داشت ($n=4$ است پس $2+2\times4$ CH یعنی C_4H_{10}) ، این ئیدروکربن بوتان نام دارد وفرمول گستردهٔ آن‌را می‌توان به‌صورت زیر نوشت :



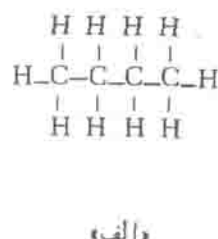
چون متان (CH_4) ، اتان (C_2H_6) ، پروپان (C_3H_8) و بوتان (C_4H_{10}) و سایر اعضاء این خانواده همگی ازکربن وئیدروژن ساخته شده‌اند، بدین‌جهت آنها را ئیدروکربن می‌نامند ازطرف دیگرچون دراین‌سری ازئیدروکربنها، هراتم کربن باچهاراتم دیگرپیوند دارد، ئیدروکربن سیرشده (Saturated Hydrocarbon) نامیده‌می‌شوند وبنابه قرارداد نام‌آلکان (Alkane) به‌آنها اطلاق می‌شود .

۳- ایزومری

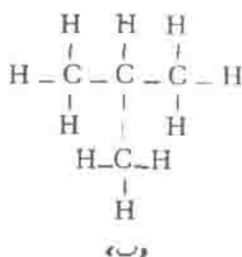
آزمایش و بررسیهای گونـاگون نشان می‌دهد که دونوع ماده با فرمول مولکولی C_4H_{10} وجود داردکه ازنظربرخی خواص با یکدیگر تفاوت دارند. جدول زیر برخی ویژگیهای فیزیکی این دوماده را نشان می‌دهد .

ویژگیها	ماده شماره ۱	ماده شماره ۲
نقطه ذوب °C	۱۳۸-	۱۵۹-
نقطه جوش °C	۰	۱۲-
وزن حجمی مایع (در ‎-20°C)	۰/۶۲۲	۰/۶۰۴
میزان‌حل‌شدن در 100CC الکل معمولی	۱۸۱۳CC	۱۳۲۰CC

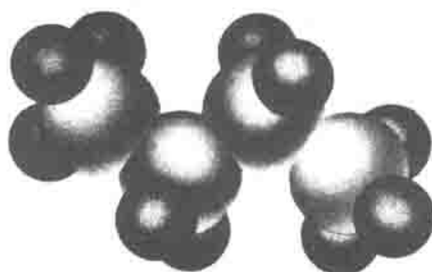
چگونه می‌توان این واقعیتها را توجیه کرد ؟ با توجه به دانستنیهای قبلی ، در مورد تأثیر ساختمان مواد بر روی خواص آنها آیا می‌توان چنین فرض کرد که این دوماده نیز ساختمان متفاوتی داشته باشند؟ هر گاه درصدد باشیم، که آرایشهای ممکن را برای مولکول C_4H_{10} به‌صورت گسترده روی کاغذ بیاوریم، مشاهده خواهیم کرد که دوامکان زیر وجود دارد :

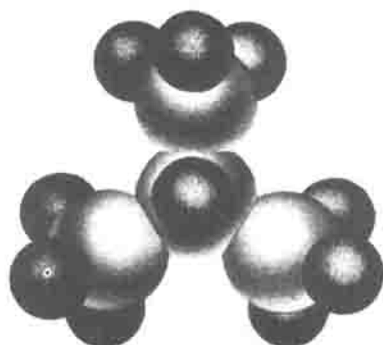


«الف»



«ب»



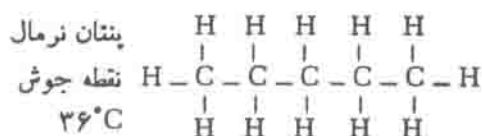


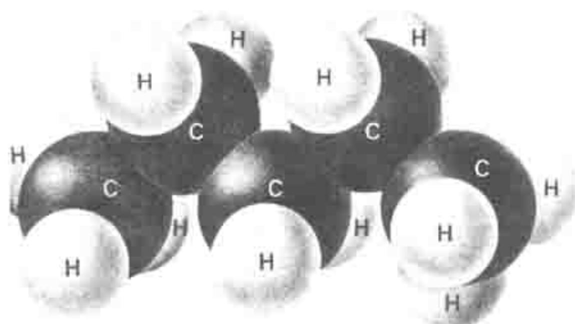
بررسی تجربی وجود دونوع ماده را به‌آرایشهای فوق تأیید می‌نماید ونشان می‌دهد که ماده شماره ۱ (درجدول) دارای فرمول گسترده « الف » و ماده شماره ۲ دارای فرمول گسترده «ب» می‌باشد .

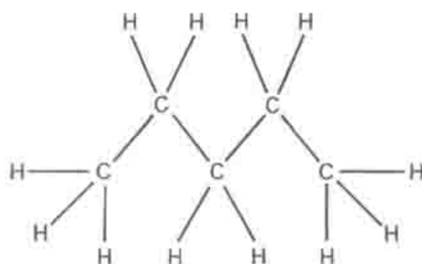
مواد مختلفی که مانند دو ماده فوق دارای فرمول مولکولی یکسان هستند، ایزومر[۱] نامیده می‌شوند . بدیهی است که در مورد C_4H_{10} برای نام‌گذاری دوماده فوق نمی‌توان به‌کلمه بوتان اکتفاکرد. درقدیم برای نام‌گذاری ماده شماره ۱ بافرمول الف. نام بوتان نرمال وبرای ماده شماره ۲ با فرمول «ب» نام ایزوبوتان را به‌کار می‌بردند. به‌طوری که درجدول ملاحظه می‌کنید ئیدروکربن سیرشده با زنجیر مستقیم (بوتان نرمال) ، نسبت به ئیدروکربن سیرشده با شاخه جانبی یا فرعی (ایزوبوتان) نقاط ذوب وجوش بالاتری دارد . برای توجیه این مطلب می‌توان گفت، درمورد اول مولکولها بهتر می‌توانند به یکدیگر نزدیك شوند .

۱ــ ایزومر (Isomer) از دو کلمه یونانی **Isos** به معنی یکسان ، و **meros** به معنی اجزاء گرفته شده است .

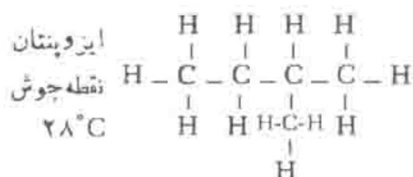
عضو بعدی این‌خانواده دارای‌فرمول C_5H_{12} است وپنتان نامیده می‌شود. دراینجانیز باتوجه به چهار ظرفیتی بودن کربن و یك ظرفیتی بودن ئیدروژن ، برای پنتان سه فرمول گسترده مختلف می‌توان نوشت :

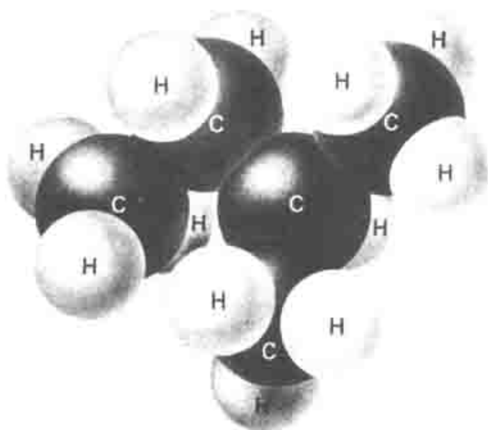


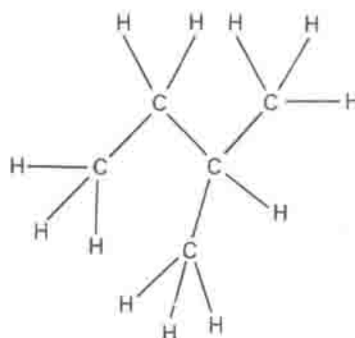




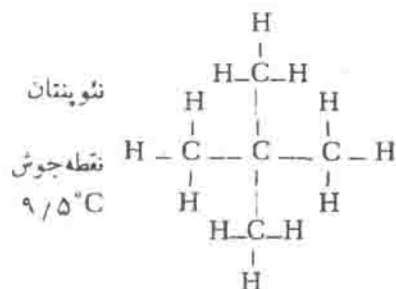
(a)

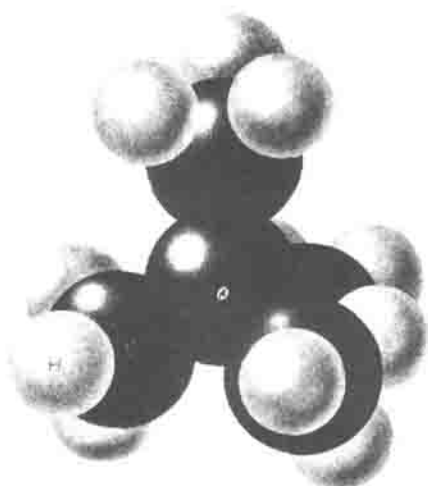


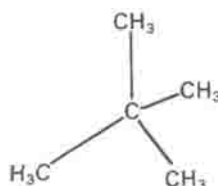




(b)







بازهم ملاحظه می‌شودکه هرقدر تعداد شاخه‌های جانبی بیشترباشد نقطه‌جوش پائین‌تر است. پنتان نرمال، ایزوپنتان ونئوپنتان نیز بایکدیگرایزومرند زیرا هرسه‌ترکیب دارای‌فرمول‌مولکولی $C_۵H_{۱۲}$ می‌باشند .

۴ـ دستوری برای نام‌گذاری ئیدروکربنها

دربالا با نامهای معمولی‌چند ئیدروکربن سیرشده مانند متان، اتان ، پروپان، بوتان وپنتان که به‌ترتیب دارای یك ، دو ، سه ، چهار وپنج اتم‌کربن می‌باشند آشنا شدید. به‌طوری‌که ملاحظه شد برای تشخیص ایزومرهای‌بوتان ازیکدیگر ازکلمه‌های‌نرمال و ایزو وبرای‌تشخیص ایزومرهای پنتان ازکلمه‌های نرمال، ایزوونئو استفاده‌کردیم . جدول زیرنام معمولی چند ئیدروکربن دیگر این خانواده وتعداد ایزومرهای آنهارا نشان می‌دهد .

نام	هگزان	هپتان	اکتان	نئان	دکان
فرمول	$C_۶H_{۱۴}$	$C_۷H_{۱۶}$	$C_۸H_{۱۸}$	$C_۹H_{۲۰}$	$C_{۱۰}H_{۲۲}$
تعداد ایزومر	۵	۹	۱۸	۳۵	۷۵

همان‌طور که جدول نشان می‌دهد ، هگزان دارای ۵ ایزومر است که با استفاده از نامهای قدیمی فقط می‌توان سه‌ایزومر را نام‌گذاری کرد. بدیهی است که در ئیدروکربنهای سنگین‌تر با کمبود نام بیشتری مواجه می‌شویم. دانشمندان‌برای حل این‌مشکل روی قراردادهای ویژه‌ای توافق کردند که براساس آنها به‌آسانی می‌توان کلیه‌ایزومرهای یك ماده را نام‌گذاری کرد. مرجع صلاحیت‌دار دراین‌مورد، انجمن جهانی‌مربوط به شیمی وکاربردهای‌آن معروف به‌ایوپاك (IUPAC)[1] می‌باشد که تصمیمهای آن دراغلب موارد توسط کلیه کشورهای جهان رعایت می‌شود .

دستور ایوپاك برای‌نام‌گذاری ئیدروکربنهاـ به‌طورکلی می‌توان ئیدروکربنها را به دودسته تقسیم کرد :

دسته اول‌ئیدروکربنهائی که دارای شاخه‌فرعی (شاخه جانبی) نیستند، یعنی‌هرکربن درآنها حداکثر به دوکربن دیگرمتصل است . دسته دوم ئیدروکربنهائی که دارای شاخهٔ فرعی هستند ، که درآنها لااقل یکی ازکربنها به‌بیش‌از دوکربن دیگروصل شده است. چهارئیدروکربن اول دارای نام اختصاصی هستند :

CH_4	CH_3-CH_3	$CH_3-CH_2-CH_3$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$
متان	اتان	پروپان	بوتان

برای‌نام‌گذاری‌ئیدروکربنهای‌بعدی‌ابتدا عدد یونانی[2] نماینده‌تعداد اتمهای‌کربن رامی‌نویسند وآن را به (ـ ان) ختم می‌کنند . به‌طورکلی برای ئیدروکربن‌ها صرفنظر ازداشتن یا نداشتن شاخه فرعی چنین نامهایی را به‌کار می‌برند . معمولاً برای مشخص کردن ایزومری که شاخهٔ فرعی ندارد ، ازکلمه نرمال استفاده می‌کنند مانند :

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ پنتان نرمال

دیدیدکه امکان پیداشدن ایزومری‌که دارای شاخهٔ‌فرعی است ازبوتان شروع می‌شود. بازیاد شدن تعداد اتمهـای‌کربن ، تعـداد ایزومرها به‌نحو قـابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد . برای مثال $C_{20}H_{42}$ دارای ۳۶۶۳۱۹ ایزومر می‌باشد . دانشمندان تـاکنون توانسته‌اندکه‌کلیهٔ ۷۵ ایزومر مربوط به ئیدروکربنهای C_1 تا C_9 را به‌روش سنتز بسازند.

ایزومرهای بوتان برطبق قاعده نام‌گذاری ایوپاك به‌صورت زیرنام‌گذاری می‌شوند :

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ — بوتان نرمال

$$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

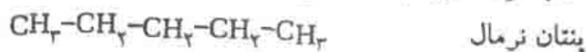
۲ـ متیل پروپان

۱ـ International Union of Pure and Applied Chemistry

۲ـ اعداد یونانی ازپنج به‌بعد به‌قرار زیرند ، پنتا ـ پنج ، هگزا ـ شش ، هپتا ـ هفت ، اکتا ـ هشت ، نُنا ـ نه ، دکا ـ ده و ....

نام ۲ـ متیل پروپان کاملاً قابل‌قبول است، زیرا شاخهٔ اصلی (بلندترین‌شاخه) دراصل پروپان بوده است که‌از روی دومین کربن آن یك ئیدروژن برداشته شده وبه‌جای آن یك گروه متیل ($-CH_3$) قرار گرفته است .

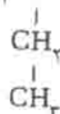
برطبق قاعده بالا سه ایزومر پنتان به‌صورت زیر نام‌گذاری می‌شوند .


پنتان نرمال


۲ـ متیل بوتان


۲ ، ۲ـ دی متیل پروپان

نام ۲ـ متیل بوتان به‌این علت‌انتخاب شده است که شاخه‌اصلی بوتان است که از روی دومین کربن (شماره‌گذاری کربنها ازسمتی که به شاخه‌فرعی نزدیکتر می‌باشد صورت گرفته است) ، یك ئیدروژن برداشته وبه‌جای آن یك گروه متیل‌قرارداده‌ایم. باید توجه داشت‌اگر این ایزومربه‌صورت فرمول $CH_3-CH-CH_3$ نیز نوشته شود، ایزومر جدیدی به‌شمارنمی‌رود . زیرا همیشه بلندترین



شاخه ازنظر تعدادکربن، زنجیراصلی محسوب می‌شود واین ماده همان ۲ـ متیل بوتان خواهدبود.

درمورد ۲،۲ـ دی‌متیل پروپان ، چون هردواتم ئیدروژن ازکربن شماره ۲ برداشته شده عدد ۲ را دوبارتکرارکرده‌ایم و چون به‌جای ئیدروژنها دو گروه متیل قرار گرفته، اصطلاح «دی» قبل از متیل به‌کار رفته است .

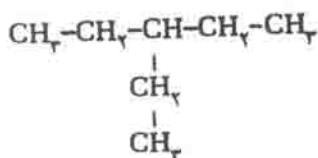
تمرین.فرمولهای گسترده‌پنج‌ایزومرهگزان‌را بنویسیدو آنهارامطابق‌روش‌فوق‌نام‌گذاری کنید.

بـه‌طوری‌که مشاهده شد ، ئیدروکربنهـای دارای شاخهٔ فرعی را مشتقاتی از ئیدروکربنهـای ساده‌تر دانستیم که به‌جای بعضی ازئیدروژنهای آنها گروه متیل قرار گرفته است . درئیدروکربنهای سنگین‌تر ، ممکن است گروههای[1] دیگری مانند $-C_2H_5$ و $-C_3H_7$ نیز جانشین ئیدروژنهای زنجیر

---

[1] ـ معمولا به‌گروههایی نظیرمتیل ($-CH_3$) که‌با برداشتن یك‌ئیدروژن‌ازمتان واتیل $-C_2H_5$ که از اتان C_2H_6 و پروپیل $-C_3H_7$ که از پروپان C_3H_8 به‌دست آمده‌اند ، بنیان یا رادیکال نیز می‌گویند .

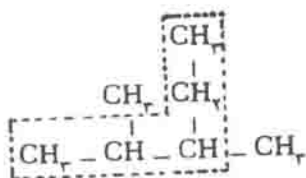
اصلی شود، مثلاً یکی از ایزومرهای هپتان C_7H_{16} به‌صورت زیرمی‌باشد :



که چون به‌جای یك ئیدروژن ازسومین کربن پنتان، یك گروه اتیل قرارگرفته است، آنرا ۳ـ اتیل پنتان می‌نامند .

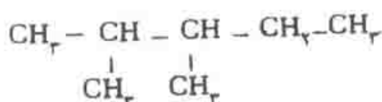
به‌طوری‌که ملاحظه می‌شود گروه $(-CH_2-CH_3)$ اتیل نام گرفته است. این‌نام به‌این‌ترتیب به‌دست‌آمده است‌که پسوند (ـ ان) درآخر ئیدروکربن رابه (ـ یل)تبدیل کرده‌اند. درمورد پروپان اگراتم‌ئیدروژن را ازیکی ازکربنهای‌اول یاآخر برداریم، بنیان‌باقیمانده بنیان پروپیل نام می‌گیرد $(-CH_2-CH_2-CH_3)$ ، ولی اگر ازکربن وسطی یك ئیدروژن برداشته شود، بنیان باقیمانده را ایزوپروپیل می‌نامند $\left(CH_3-CH-CH_3 \text{ یا } \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-\right)$. هنگام استفاده ازقواعدنام‌گذاری ایوپاك باید به‌نکات زیرتوجه داشت :

۱ـ طولانی‌ترین زنجیر ازنظرتعدادکربن، زنجیر اصلی به‌شمارمی‌رود. مثلاً درفرمول زیر:



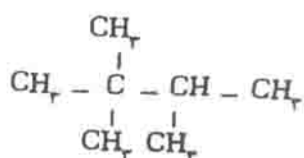
باآنکه در روی‌کاغذ، چهاراتم‌کربن برروی یك خط مستقیم نوشته شده است ولی‌همان‌طور که مشخص شده ، زنجیر اصلی پنتان است . پس نام ئیدروکربن بالا ۲ ، ۳ـ دی‌متیل پنتان است (چرا ؟) ونبایدآنرا ۲ـ متیل ـ۳ـ اتیل بوتان نامید .

۲ـ شماره‌گذاری باید از جهتی انجام‌گیردکه مجموع شماره‌هایی که به شاخه‌های فرعی داده شده است ،کوچکترین مقدار را داشته باشد . مثلا در ئیدروکربن بالا که بهتر است فرمول آن را به صورت زیر نوشت :



چنانکه‌گفته شدنام ۲ ، ۳ ـ دی‌متیل پنتان صحیح است ونبایدآن را ۳ ، ۴ ـ دی‌متیل‌پنتان نامید.

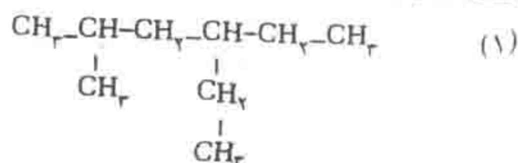
۳ـ اگر روی یك‌کربن دوشاخهٔ فرعی قرارگرفته باشد، عددی‌که شماره‌آن‌کربن رامعین می‌کنند دوبارتکرار می‌شود مانند :



۲ ، ۲ ، ۳– تری‌متیل بوتان

(باتوجه به‌توضیح بند ۲ نام ۲ ، ۳ ، ۳–تری‌متیل بوتان صحیح نیست.)

۴– اگر دریك ئیدروکربن دو یاچند گروه مختلف استخلاف شده باشد ، ابتدا بنیان ساده‌تر وسپس بنیان یا بنیانهای سنگین‌تر را ذکرمی‌کنند. مثال :



(۱)

۲– متیل – ۴– اتیل هگزان[1]

استفاده ازقاعده ایوپاك برای نام‌گذاری مشتقات هالوژن‌دار ئیدروکربنها – دراین‌مورد نیز درقدیم معمولا ابتدا نام هـالوژن را که به (– ید) ختم می‌شود ، ذکرمی‌کردند و بعد نام بنیان ئیدروکربن رامی‌آوردند، مانند CH_3-Cl (کلرید متیل)وCH_3-CH_2Br (برمید اتیل) . می‌دانید که فرمول گسترده مشتق برم‌دار پروپان را می‌توان به دوصورت زیر نوشت :



که اولی را برمید پروپیل و دومی را برمید ایزوپروپیل می‌نامند .

بازیاد شدن تعداد اتمهای کربن ، برتعداد ایزومرها افزوده می‌شود ، ونام‌گذاری دشوارتر می گردد. دراین‌مورد نیزمانند نام‌گذاری ئیدروکربنها ازقواعدنام‌گذاری ایوپاك استفاده می‌کنند. بدین‌ترتیب که ابتدا شمارهٔ کربنی راکه هالوژن روی‌آن جانشین شده است وسپس نام هالوژن‌که به (– و) ختم شده است ذکرمی‌کنند، آنگاه ئیدروکربن زنجیراصلی را نام می‌برند. ذکر نام هالوژن مقدم بر الکیل است .

مثالهای زیرنمونه‌هایی از نام‌گذاری مشتقات هالوژن‌دار می‌باشد .



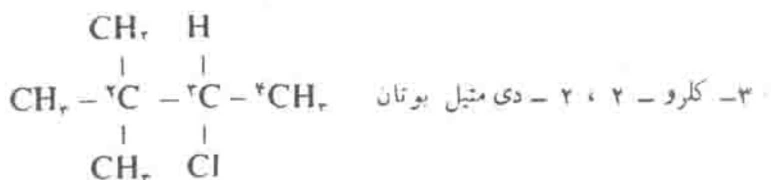
۱– کلروبوتان



۱– کلرو – ۲– متیل پروپان

---

[1] – در روش ایوپاك بنیانها را به ترتیب حروف الفبای لاتین نیز ذکر می‌کنند . مثلا همین ترکیب را ۴ – اتیل – ۲ – متیل هگزان می گویند .



۳- کلرو - ۲ ، ۲ - دی متیل بوتان

تمرین- فرمول گسترده ونام ایزومرهای $C_3H_6Br_2$ و C_4H_9Cl رابنویسید.

حل چند تمرین ساده برای رسیدن به فرمول مولکولی ئیدروکربنها .

۱- چگالی به‌حالت بخاریك ئیدروکربن سیرشده نسبت به‌هوا برابر ۲ است . جرم‌مولکولی وفرمول مولکولی آن را معین کنید .

حل - به یاد داریدکه چگالی نسبت به‌هوا از رابطه $d=\frac{M}{29}$ به‌دست می‌آید . پس می‌توان نوشت $M=29\,d$ و ازآنجا $M=29\times 2=58$ پس جرم مولکولی این ئیدروکربن برابر ۵۸ است. ازطرفی فرمول عمومی ئیدروکربنهای سیرشده به‌صورت C_nH_{2n+2} نوشته می‌شود ، یعنی هرمولکول گرم آن شامل n اتم گرم کربن یعنی $12n$ گرم و $(2n+2)$ اتم‌ئیدروژن یعنی $2n+2$ گرم می‌باشد . پس جرم مولکولی آن برحسب n برابر $12n+2n+2$ یعنی $14n+2$ گرم می‌گردد ومی‌توان نوشت :

$$14n+2=58 \longrightarrow 14n=56 \longrightarrow n=\frac{56}{14}=4$$

درنتیجه فرمول ئیدروکربن سیرشده مورد نظر به‌صورت $\boxed{C_4H_{10}}$ است .

۲- آزمایش نشان داده است که یك لیتر ازبخار یك ئیدروکربن سیرشده درشرایط متعارفی ۱/۹۷ گرم وزن دارد. جرم مولکولی وفرمول مولکولی آن را معین کنید .

حل- وزن یك مولکول گرم ازاین ئیدروکربن یعنی وزن ۲۲/۴ لیترآن درشرایط متعارفی برابر $M=22/4\times 1/97 \# 44$ می‌شود پس می‌توان نوشت :

$$C_nH_{2n+2}=14n+2=44 \qquad 14n=42 \quad \boxed{n=3}$$

پس فرمول ئیدروکربن C_3H_8 (پروپان) است .

۳- ازسوختن کامل ۱/۱۲ لیتر بخار یك ئیدروکربن سیرشده در شرایط متعارفی ۱۱ گرم CO_2 تولید می‌شود. فرمول مولکولی ئیدروکربن را معین کنید :

حل- فرمول عمومی سوختن ئیدروکربنهای سیرشده را می‌توان به‌صورت زیرنوشت :



$$C_n\,H_{2n+2}+\frac{3n+1}{2}O_2 \longrightarrow nCO_2+(n+1)\,H_2O$$

به‌طوری که ملاحظه می‌شود ازسوختن کامل‌هرمول ئیدروکربن (۲۲/۴لیتردرشرایط متعارفی)

n مول دی‌اکسیدکربن ($44 \times n$ گرم) بدست می‌آید پس می‌توان نوشت :

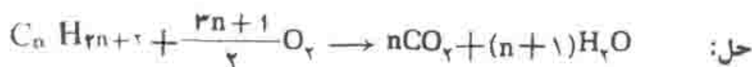
$22/4\ Lit\ C_nH_{2n+2}$	$44n\ g\ CO_2$
$1/12$	11

ازاین تناسب می‌توان نوشت $1/12 \times 44n = 22/4 \times 11$

و $n = \frac{22/4 \times 11}{1/12 \times 44} = 5$ یعنی ئیدروکربن مورد نظر C_5H_{12} است .

۴ـ یک ئیدروکربن سیرشده، ۸ برابر حجم خود (به‌حالت گاز) اکسیژن برای سوختن کامل لازم دارد . فرمول مولکولی این ئیدروکربن را معین کنید .

حل:



$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$$

(مول) حجم اکسیژن	(مول) حجم ئیدروکربن
$\frac{3n+1}{2}$	۱
۸	۱

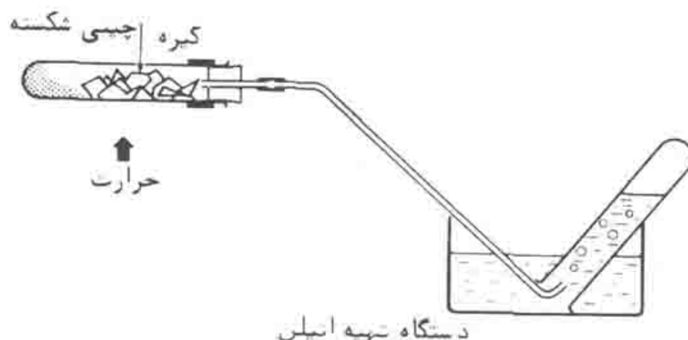
پس می‌توان نوشت $\frac{3n+1}{2} = 8$ و از آنجا

$3n+1 = 16$ یا $3n = 15$ و $\boxed{n = 5}$ و ئیدروکربن مورد نظر C_5H_{12} است .

۵ ـ اتیلن C_2H_4

گازی است بی‌رنگ با بوئی ملایم و مطبوع که در صنعت نفت بـه عنوان یک محصول فرعی تولید می‌شود. مقدار زیادی از آن در صنایع مختلف مانند الکل‌سازی و تهیه برخی انواع پلاستیک از جمله پولیتن به‌کار می‌رود . راه ساده تهیه اتیلن در آزمایشگاه ، آب‌گـرفتن از الکل اتیلیک می‌باشد .

آزمایش ۱ ـ تهیه اتیلن ازالکل اتیلیک ـ ابزار مورد نیاز: دستگاهی مطابق شکل، خرده‌های



دستگاه تهیه اتیلن

سنگ پا یا تکه‌های کوچك چینی شکسته و یا اکسید آلومینیم Al_2O_3 ، الکل اتیلیك ، محلول رقیق آب برم، پنبه، محلول رقیق پرمنگنات و اسید سولفوریك، درپوش لاستیکی، چندلوله آزمایش .

دستگاهی مطابق شکل سوار کنید. یك تکه کوچك پنبه را که زیاد به هم فشرده نباشد درلوله آزمایش که ابعاد تقریبی آن ۱۶ × ۱۵۰ میلیمتر است قـرار دهید بـه طوری که در حدود ۲ سانتیمتر از ارتفاع لوله را اشغال کند . سپس در حدود ۲ سانتیمتر مکعب الکل اتیلیك را به کمك پی‌پت یاقطره‌چکان برروی پنبه بچکانید . لوله را به کمك گیره به طور افقی نگه دارید. مطابق شکل مقداری سنگ پا در قسمت میانی لوله قرار دهید . بقیه دستگاه را مطابق شکل سوار کنید . قسمتی از لوله را که سنگ پا در آن قرار دارد ابتدا به ملایمت و سپس به شدت حرارت دهید . گاهی نیز با شعله انتهای لوله را که دارای پنبه آغشته به الکل است کمی گرم کنید . بعد از آن که هـوای دستگاه خارج شد، گاز حاصل را در سه لوله آزمایش جمع کنید و دَرِ لوله‌ها را با درپوش لاستیکی ببندید و برای آزمایشهای بعدی نگه دارید .

آزمایش ۲ ـ در حدود ۲CC آب برم را در یکی از لوله‌های محتوی گاز اتیلن بریزید و دهانه آن را فوراً ببندید و تکان دهید . چه اتفاقی می‌افتد ؟ به نظر شما آیا واکنشی بین بـرم و اتیلن صورت گرفته است ؟

آزمایش ۳ ـ در حدود ۱۵ قطره محلول پرمنگنات بسیار رقیق (در حدود ۰/۰۱ مولار) که به آن چند قطره اسیدسولفوریك رقیق اضافه شده است ،به لوله آزمایش دوم بیفزایید . دهانهٔ لولهٔ آزمایش را ببندید وتکان بدهید. چه اتفاقی می‌افتد ؟ آیا به نظر شما واکنشی صورت گرفته است؟

آزمایش ۴ ـ سومین لولهٔ آزمایش را که ازگازاتیلن پر کرده‌اید و از مخلوط نبودن هوا با آن اطمینان دارید با دستمال گرفته و پس از برداشتن درپوش لاستیکی ،کبریت روشنی را بەدهانه آن نزدیك کنید ، چه اتفاقی می‌افتد ؟ آیا این گاز می‌سوزد ؟

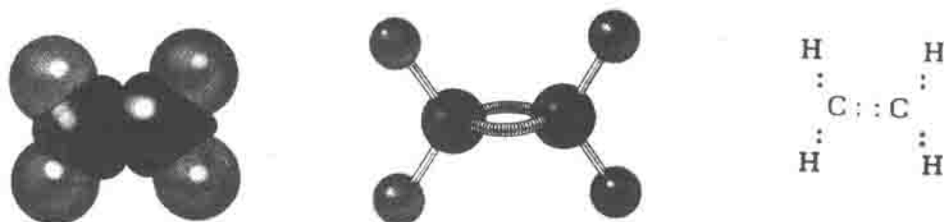
پرسش ـ چرا در این آزمایش باید از نزدیك کردن کبریت روشن به مخلوط اتیلن با هوا احتراز کرد ؟

آزمایش و تحقیق نشان می‌دهد که اتیلن منحصراً از کربن وئیدروژن تشکیل شده است وفرمول مولکولی آن C_2H_4 می‌باشد . بنابراین اتیلن نیز جزء ئیدروکربنها به شمار می‌رود .

پیشنهاد فرمول گسترده برای اتیلن ـ دیدیم که اتیلن می‌تواند آب برم را بی رنگ کند . هـر گاه این آزمایش به صورت کمّی صورت گیرد ، مشاهده می‌شود که در مقابل هر مول اتیلن ، یـك مول برم مصرف می‌شود و فقط یك ماده مرکب به فرمول $C_2H_4Br_2$ پدید می‌آید . از طرفی هر مولکول اتیلن می‌تواند به کمك کاتالیزورهایی مانند نیکل ، پلاتین و پالادیوم، یك مولکول ئیدروژن (دو اتم ئیدروژن) جذب کند و به اتان تبدیل شود .

$$C_2H_4 + H_2 \xrightarrow{\text{کاتالیزور}} C_2H_6$$

با رعایت چهار ظرفیتی بودن کربن و یك ظرفیتی بودن ئیدروژن می‌توان فرمول گسترده زیر را برای اتیلن پیشنهاد کرد :

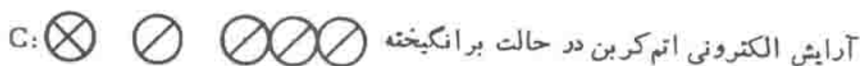


به‌طوری‌که ملاحظه می‌شود در این ترکیب بین دو اتم کربن برخلاف پیوندهای ساده معمولی دو جفت الکترون اشتراکی موجود است . به عبارت دیگر، این دو اتم کربن با یك پیونددوگانه به یکدیگر متصل شده‌اند. با توجه به فرمول گسترده اتیلن و خواص آن، این ماده یك ئیدروکربن سیر نشده به شمار می‌رودکه می‌تواند با ئیدروژن به ئیدروکربن سیر شده تبدیل شود .

بررسی پیوند دوگانه و ساختمان مولکول اتیلن ـ آرایش الکترونی اتم کربن را در حالت عادی و در حالت برانگیخته یادآوری می‌کنیم .



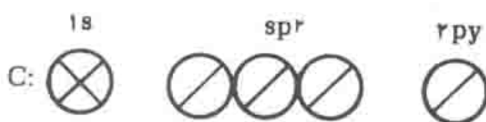
آرایش الکترونی اتم کربن در حالت عادی

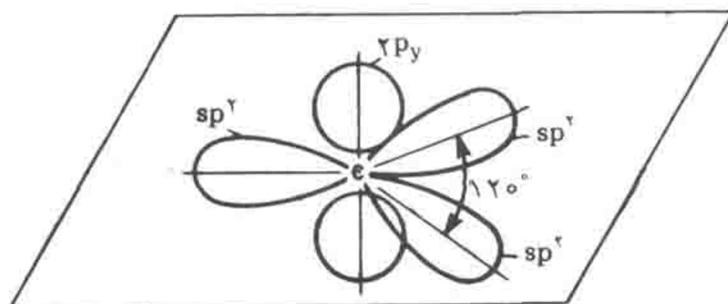


آرایش الکترونی اتم کربن در حالت برانگیخته

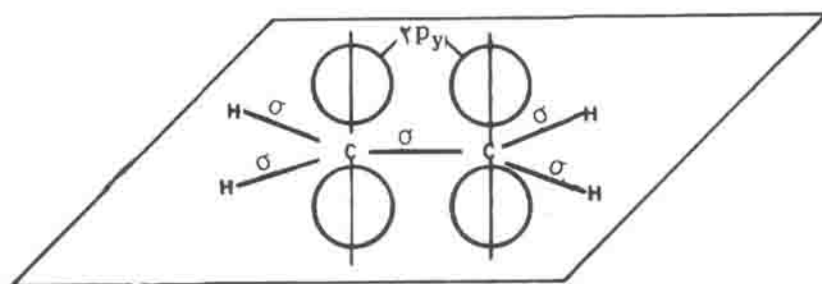
در مورد اتم بور (B) دیدیم که پس از تحریك شدن ، یك اربیتال ۲s می‌تواند با دو اربیتال ۲p هیبرید شود و سه اربیتال یکسان sp^2 به وجودآورد (هیبریداسیون sp^2) .همچنین با هیبریداسیون sp^3 اتم کربن درمتان آشنایی دارید. دراینجا خواهیددیدکه اتم کربن مانند بورمی‌تواند هیبریداسیون نوع sp^2 نیز داشته باشد . به این ترتیب که یك اربیتال ۲s با دو اربیتال از اربیتالهای ۲P (مثلا $۲p_x$ و $۲p_z$) هیبرید می‌شود و سه اربیتال هیبرید sp^2 به وجود مـی‌آورد و اربیتال $۲p_y$ دست نخورده باقی می‌ماند . همان طوری‌که در اتم بـور ملاحظه شـد ، در هیبریداسیون sp^2 همیشه محورهای سه‌اربیتال sp^2 برروی یك سطح قرارگرفته و با یکدیگر زاویه ۱۲۰° تشکیل می‌دهند . محور اربیتال $۲p_y$ که در هیبریداسیون شرکت نکرده‌است، برسطحی‌که محورهای سه‌اربیتال‌هیبرید sp^2 را در برمی‌گیرد عمود است .

آرایش الکترونی اتم کربن پس از شرکت در هیبریداسیون sp^2 را می‌توان به صورت زیر نشان داد :

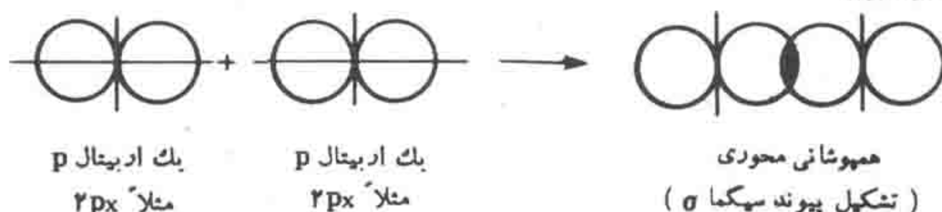




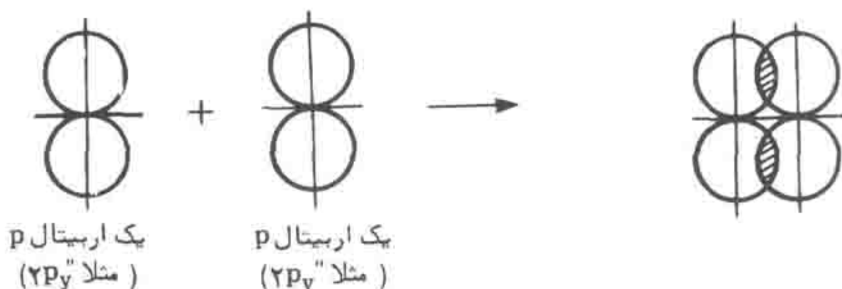
حال اگر دو اتم کربن با این نوع هیبریداسیون را در نظر بگیریم ، از همپوشانی متقابل دو اربیتال sp^2 بین دو اتم کربن یك پیوند تشکیل می‌شود. می‌دانید که در صورتی پیوند پایداری تشکیل می‌شود که دو اربیتال همپوشانی مناسبی داشته باشند و این در صورتی امکان‌پذیر است که محورهای دو اربیتال sp^2 اتمهای کربن در امتداد یکدیگر باشند . با توجه به شکل زیر مشاهده می‌شود که چنین پیوند محکمی روی صفحه میان دو اتم کربن ایجاد شده است. دراین پیوند تراکم ابر الکترونی در اطراف خطی که هسته‌های دو اتم کربن را به یکدیگر متصل می‌سازد (یعنی محور پیوند) حالت تقارن دارد . چنین پیوندی را پیوند سیگما (σ) می‌نامند . برای هر اتم کربن دو اربیتال sp^2 باقیمانده است. از همپوشانی اربیتالهای 1s مربوط به اتمهای ئیدروژن با این اربیتالهای هیبرید، چهار پیوند C − H تشکیل می‌گردد که چون تراکم ابر الکترونی در اطراف این پیوندها نیز متقارن است ، آنها را نیز از نوع سیگما می‌دانیم . حال مطابق شکل دو اربیتال p هیبرید نشده باقیمانده است که باید سرنوشت آنها برای ما روشن شود .



به طور کلی دو اربیتال از نوع p به دو شکل مختلف می‌توانند یکدیگر را بپوشانند مطابق شکل زیر :

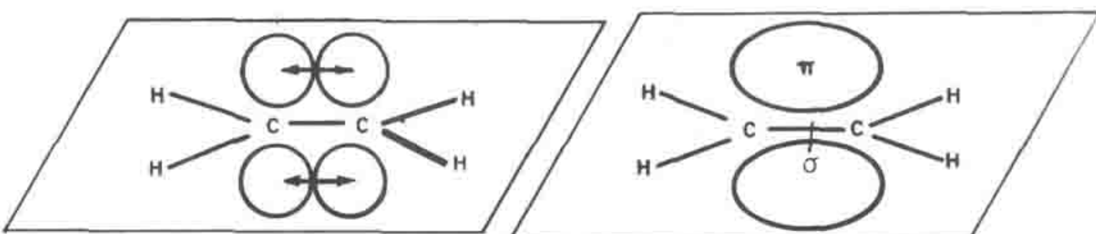


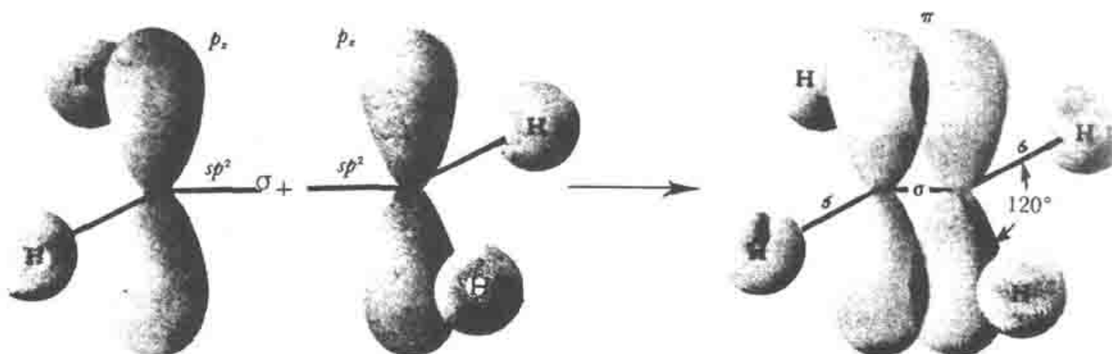
اگرمحور این اربیتالهادریك امتداد قرار گیرند (هم‌محورشوند) وبه‌هم‌نزدیك شده همپوشانی کنند، ازپوشش متقابل آنها یك پیوند سیگما (σ) تشکیل می‌شود، زیرا دراین حالت نیز تراکم ابرالکترونی دراطراف محور پیوند متقارن است. اگر به علتی محور اربیتالهای p نتوانند دریك امتداد قرار گیرند (مثلا به علت آرایش هندسی اتمها درمولکول)، پوشش محوری که منجر به‌تشکیل پیوند سیگما (σ) می‌گردد، غیرممکن‌خواهد بود. دراین‌حالت اگرمحوراربیتالهامطابق شکل زیر



بتوانند بایکدیگرموازی گردند، ازپهلو یکدیگر را می‌پوشانند ودراین‌صورت پیوندی ازنوع دیگر تشکیل خواهد شدکه‌برخلاف پیوندهای سیگما (σ) تقارن محوری ندارد بلکه به‌صورت دوپاره ابر دربالا وپائین‌سطحی که‌اربیتالهای sp^2 را دربرمیگیرد، ظاهرمی‌شود. چنین‌پیوندی راپیوند پی (π) می‌نامند.

درمولکول اتیلن دیدیم که برای هراتم کربن یك‌اربیتال $2p_y$ باقیمانده است وآرایش‌هندسی اتمها در مولکول به شکلی است که هم‌محور شدن این اربیتالها بایکدیگر امکان ندارد، ولی امکان موازی قرار گرفتن آنها موجود است. بنابراین می‌توانند ازپهلویکدیگر را بپوشانند ویك پیوند پی تشکیل دهند.





این‌طرز نمایش نشان‌می‌دهدکه مولکول اتیلن بایستی مسطح باشد. زیرا قبلا دیدیم که محور اربیتالهای $2p_y$ بر سطحی که‌سه‌اربیتال‌هیبرید sp^2 رادربرمی‌گیرد، عمود است. محورهای‌دواربیتال $2p_y$ درصورتی با یکدیگر موازی قرار می‌گیرند که تمام اربیتالهای هیبرید sp^2 دارای یك سطح مشترك باشند، یعنی چهاراتم ئیدروژن و دواتم کربن درمولکول اتیلن همگی دریك سطح قرارداشته باشند. نتایج به‌دست‌آمده ازبررسی‌های انجام‌شده نیزهمین حقیقت را آشکار ساخته‌اند .

وقتی دواربیتال از طریق هم‌محورشدن یکدیگر را بپوشانند (پیوند سیگما σ) ، همپوشانی آنها بهتر صورت می‌گیرد ودرنتیجه پیوندی که‌تشکیل می‌شود محکم‌تر است. برعکس وقتی دواربیتال ازپهلو یکدیگررا بپوشانند به علت نزدیك شدن بیش‌ازحد هسته‌های اتمها به‌یکدیگر که منجر به‌زیاد شدن نیروی دافعه بین آنها می‌گردد همپوشانی اربیتالها به‌خوبی صورت نمی‌گیرد و درنتیجه پیوند حاصل (پیوند پی π) پیوند محکمی نخواهد بود ونسبت به پیوند σ سست‌تر است .

باتوجه به‌بررسی‌های فوق ، پیوند دوگانه‌کربن ــ کربن درمولکول اتیلن ازیك پیوند نسبتاً محکم (پیوند σ) و یك پیوند نسبتاً ضعیف (پیوند π) تشکیل شده است . درنتیجه انرژی یك پیوند دوگانه‌کربن ــ کربن بیشتر از انرژی پیوند ساده‌کربن ــ کربن در اتان است. چون اتمهای کربن در اتیلن به‌علت بالامحکم‌تر به‌هم متصل شده‌اند، طول پیوندکربن ــ کربن دراتیلن کوچکتر ازطول پیوندکربن ــ کربن دراتان است. درجدول زیر انرژی وطول پیوندکربن ــ کربن در اتان و اتیلن مقایسه شده است .

	اتان	اتیلن
انرژی‌پیوند C_C (کیلوکالری برمول)	۸۳	۱۴۵
طول پیوند C–C (A°)	۱/۵۴	۱/۳۴

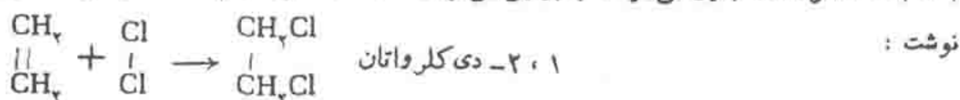
تمرینـ باتوجه به جدول فوق انرژی یك پیوند پی π را محاسبه‌کنید .

توجیه برخی خواص اتیلن براساس پیوند دوگانه

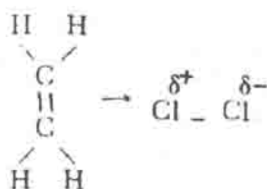
۱ـ واکنش باکلرـ اگر مخلوطی از گازکلر و گاز اتیلن را دریك لوله‌آزمایش واردکرده و برروی تشتکی که ازمحلول سیرشده نمك طعام پرشده است واژگون‌کنیم، پس‌ازمدتی سطح‌آب‌نمك درلوله بالا می‌رود. بالارفتن سطح محلول‌آب‌نمك درلوله‌آزمایش نشانه‌آنست‌که واکنش بین گازکلر وگاز اتیلن باکم شدن حجم همراه است. پس‌می‌توان نتیجه گرفت‌که بین اتیلن وکلرنوعی «واکنش افزایشی» صورت‌گرفته است. منظــور از واکنش افزایشی واکنشی است‌که درآن دویا چند ماده بایکدیگرترکیب شده وماده واحدی را تشکیل می‌دهند .

اگرآزمایش بالادرشرایط‌کنترل‌شده‌ای به‌طریقه‌کمی‌صورت‌گیرد، ملاحظه می‌شودکه هرمول

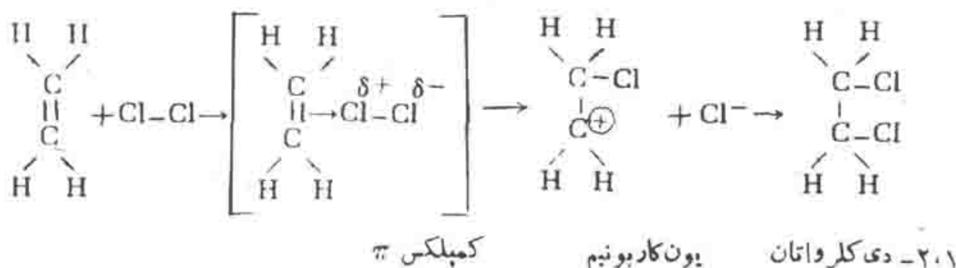
اتیلن بایك مول کلر ترکیب خواهد شد. دراین‌آزمایش مولکول سیر نشده‌اتیلن به مولکول سیرشده ۱ ، ۲ـ دی‌کلرواتان تبدیل می‌شود . بنابراین می‌توان معادله واکنش انجام شده را به‌صورت زیر نوشت :



بررسی مسیر واکنش ـ می‌دانیدکه کلر یك عنصر الکترونگاتیو قـوی است و تمایل زیادی به‌گرفتن الکترون دارد. ازطرفی یادآور می‌شویم‌که پیوند پی π موجود در مولکول اتیلن پیوندی ضعیف وبه‌آسانی قابل گسستن است. بنابراین‌می‌توان پذیرفت‌که وقتی مولکول‌کلربه مولکول اتیلن نزدیك می‌شود، ابرالکترونی مربوط به پیوند پی π ازمولکول اتیلن به سمت مولکول‌کلر کشیده می‌شود. همین‌جابه‌جا شدن الکترون‌ها ازمولکول اتیلن به‌سمت مولکول‌کلر باعث می‌شودکه پیوند Cl–Cl ،که درحالت عادی غیرقطبی است ،کمی قطبی شود . درنتیجه اتم‌کلری‌که درنزدیکی پیوند پی (π) قرارگرفته‌است دارای مقداری‌بار مثبت و اتم‌کلر دورتر دارای مقداری بار منفی می‌گردد. پس ازقطبی شدن مولکول‌کلر برای مدت‌کوتاهی ترکیب واسطه ناپایداری تشکیل می‌شودکه چون ازافزوده شدن یك مولکول‌کلر به پیوند π حاصل شده است، اصطلاحاً کمپلکس π نامیده می‌شود.



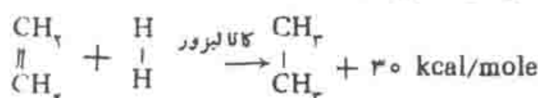
در این مرحله ، اتیلن اتم‌کلر مثبت را به خود جذب می‌کند و اتم‌کلر منفی ازآن جدا می‌گردد. در مرحله بعد آنیون‌کلر با یون مثبتی‌که به این ترتیب تشکیل شده است و یون‌کاربونیوم[1] نامیده می‌شود به هم می‌پیوندند و ۱ ، ۲ـ دی‌کلرواتان تولید می‌شود :



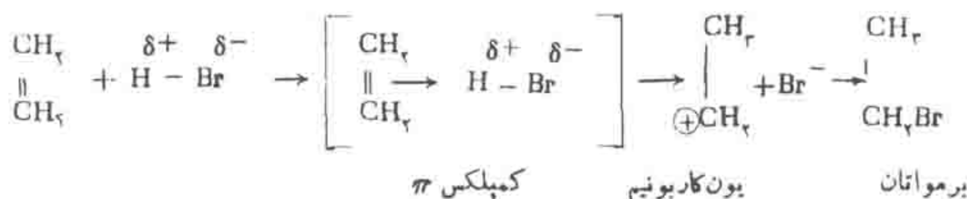
برم نیز مانندکلر با اتیلن عمل می‌کند و ۱،۲ـ دی‌برومو اتان تولید می‌نماید .

۱ـ یك گروه از اتمهائیکه در یك فرمول دارای یك اتم کربن شش الکترونی‌در مدار آخر بوده و دارای بار مثبت باشد یون کاربونیوم نامیده می‌شود .

۲- ئیدروژناسیون (Hydrogenation) - چنان‌که دیدیم ئیدروژن نیز مانند کلر به اتیلن افزوده می‌شود و آنرا به اتان تبدیل می‌کند . این واکنش را ئیدروژناسیون می‌نامند . واکنش در دمای متوسط و به کمک کاتالیزور نیکل یا پلاتین صورت می گیرد .

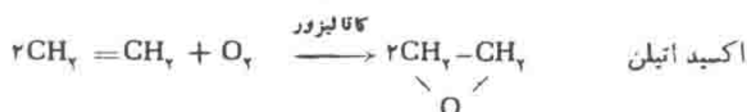


۳- ترکیب با ئیدراسیدهای هالوژن‌دار - برومید ئیدروژن به اتیلن افزوده می‌شود و برمواتان (برومید اتیل) تولید می‌کند. دراین‌مورد نیز واکنش ازمراحلی مشابه می‌گذرد

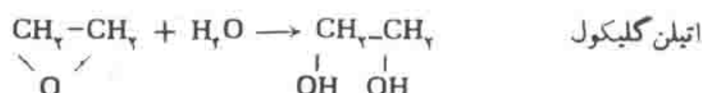


چنانکه ملاحظه می‌شود اتم ئیدروژن به یکی از کربنهای پیوند دوگانه و برم به اتم کربن دیگر متصل می‌شود .

۴- ترکیب با اکسیژن - ازاکسیداسیون اتیلن به وسیله اکسیژن هوا به کمک گرما وکاتالیزور مناسب (نقره) ، ترکیبی تولید می‌شود که آنرا اکسید اتیلن می‌نامند



از واکنش اکسیداتیلن با آب ترکیبی به‌نام «اتیلن گلیکول» بدست می‌آید

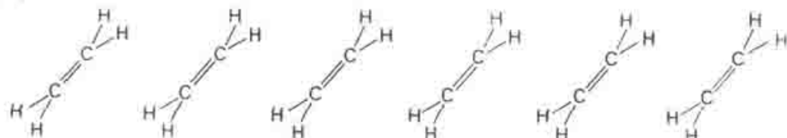


اتیلن گلیکول مایعی دیرجوش است (نقطه‌جوش درحدود °۱۹۷) و دیرتیزمنجمد می‌شود . قابلیت‌حل‌شدن آن در آب‌نیز بسیار زیاد است. ازاین‌ماده گاهی‌اوقات به‌عنوان ضدیخ (Antifreeze) استفاده می‌شود .

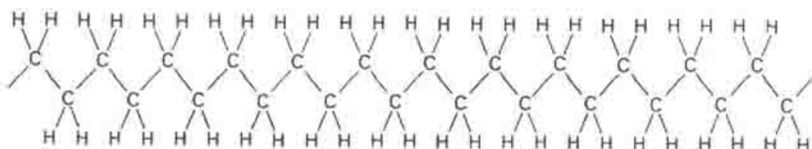
۵- پولیمریزاسیون - هرگاه اتیلن راتحت‌فشارهمراه با اندکی اکسیژن (به‌عنوان کاتالیزور شروع‌کننده عمل) گرم کنند ترکیبی بدست می‌آید که جرم مولکولی آن بسیار زیاد است (مثلا جرم مولکولی نوعی از آن به‌حدود ۲۰۰۰۰ می‌رسد) . این ماده از به‌هم‌پیوستن تعداد زیادی مولکول اتیلن حاصل شده است .

$$n\,CH_2=CH_2 \longrightarrow (-CH_2-CH_2-)_n$$

مولکولهای اتیلن



مولکولهای پولی اتیلن



ماده حاصل پولی اتیلن (پولی به معنی چند است) یا پولیتن (Polythene) واین گونه واکنشها پولیمریزاسیون نام دارند. پولیتن نوعی ماده پلاستیکی است که درساختن وسائل آزمایشگاهی و در زندگی کاربرد فراوان دارد .

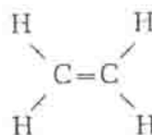
۶ـ ئیدروکربنهای هم‌خانواده اتیلن (ئیدروکربنهای منواتیلنی)

چنان که دیدیم اتیلن ساده‌ترین عضو خانواده ئیدروکربنهایی است که آنها را زیر نام اولفین (Olefin) طبقه‌بندی می‌کنند . درمولکول ئیدروکربن‌های این خانواده، بین دواتم کربن یك اتصال دوگانه وجود دارد وچنان‌که گفتیم از یك پیوند σ ویك پیوند π تشکیل شده‌است. پیوند اخیر در واکنشهای افزایشی به‌آسانی گسسته شده وئیدروکربن سیرشده یا مشتق آن به‌دست می‌آید. به‌همین علت است که این ئیدروکربنها را معمولا سیرنشده می‌نامند.

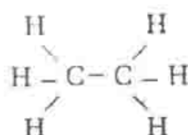
وجوداین پیوند دوگانه باعث شده‌است که هریك ازاین ئیدروکربنها، ازئیدروکربن سیرشده همردیف خود ۲ اتم ئیدروژن کمتر داشته باشد و چون فرمول عمومی ئیدروکربنهای سیرشده را به‌صورت C_nH_{2n+2} نشان دادیم ، از این‌رو فرمول عمومی ئیدروکربنهای خانواده اتیلن (منواتیلنی) ، C_nH_{2n} خواهد شد .

باتوجه به فرمول عمومی بالا، اعضای بعدی این خانواده دارای فرمولهای C_3H_6 و C_4H_8 خواهند شد. مقایسه‌فرمول این‌مواد بافرمول‌اتیلن (C_2H_4) نشان می‌دهد که‌اولی یك $(-CH_2-)$ و دومی دو $(-CH_2-)$ از اتیلن بیشتردارند. بنابراین، چون تفاوت این ئیدروکربنها دریك یاچند CH_2 می‌باشد، آنها را می‌توان هومولوگ یکدیگردانست .

یکی ازخصوصیات ئیدروکربنهای سیرشده این است که درآنها هراتم کربن با چهاراتم‌دیگر پیوند دارد ولی در ئیدروکربنهای سیر نشدهٔ ردیف اتیلن دواتم کربن وجود دارندکه هریك از آنها فقط به سه‌اتم دیگرمتصل شده است. مثال :



اتیلن (سیر نشده)ـ دواتم کربن هر یك به سه اتم دیگر متصل شده‌اند .



اتان (سیر شده)ـ هر اتم کربن به چهار اتم دیگر متصل شده است .

بدیهی است درقسمتی ازمولکول ئیدروکربن سیرنشده که پیوند دوگانه وجود ندارد، ویژگیهای اتمهای کربن مانند ئیدروکربنهای سیرشده است .

۷ـ نام‌گذاری

بطور کلی برای نام‌گذاری ئیدروکربنهای منواتیلنی می‌توان پسوند (ـ ان) راکه در آخر نام تمام ئیدروکربنهای سیرشده وجود دارد به پسوند (ـ ن) (ene_) تبدیل کرد[۱]. درقدیم به‌جای این پسوند از پسوند (ـ ایلن) استفاده می‌کردند .

جدول زیر نام چند ئیدروکربن منواتیلنی وئیدروکربن سیرشده مربوط را نشان می‌دهد

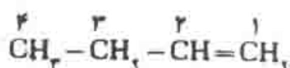
آلکن (Alkene) $CnH_{2}n$		آلکان (Alkane) C_nH_{2n+2}	
—		متان	CH_4
اتن (اتیلن)	C_2H_4	اتان	C_2H_6
پروپن (پروپیلن)	C_3H_6	پروپان	C_3H_8
بوتن (بوتیلن)	C_4H_8	بوتان	C_4H_{10}

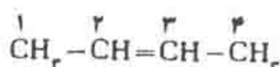
استفاده ازقواعد ایوپاك برای نام‌گذاری ئیدروکربنهای منواتیلنی ـ قواعدی که برای نام‌گذاری ئیدروکربنهای سیرشده بیان داشتیم، درمورد نام‌گذاری آلکن‌ها نیز به‌کارمی‌رود .

۱ـ بلندترین زنجیر کربنی راکه شامل پیوند دوگانه نیزباشد به‌عنوان زنجیر اصلی انتخاب می‌کنیم .

۲ـ زنجیر نامبرده را از جهتی شماره‌گذاری می‌کنیم که کوچکترین شماره ممکن به‌اولین کربن دارای پیوند دوگانه تعلق گیرد وپیش‌ازنام زنجیراصلی این شماره را می‌آوریم. مثال :

۱ـ به‌یاد داریدکه ئیدروکربنهای سیرشده راآلکان‌می‌نامند، باتوجه به‌توضیح‌بالائیدروکربنهای سیرنشده خانواده اتیلن (منواتیلنی) آلکن نامیده می‌شوند .

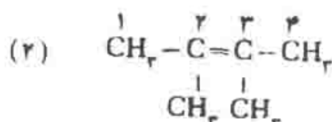


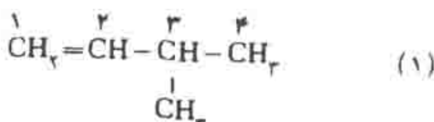


۱ـ بوتن   ۲ـ بوتن[1]

بدیهی است که درمورد ۲ـ بوتن با شماره‌گذاری ازسمت راست نیزهمین نام به‌دست می‌آید.

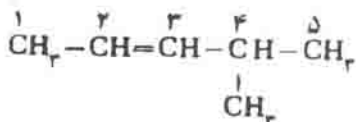
۳ـ اگر برروی زنجیر اصلی ، شاخه فرعی نیز وجود داشته‌باشد ، شماره‌گذاری از جهتی انجام می‌گیرد که به‌اتصال دوگانه نزدیکتر باشد .





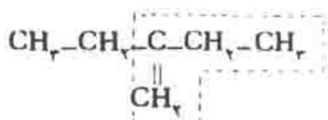
۳،۲ـ دی‌متیل ـ۲ـ بوتن   ۳ـ متیل ـ ۱ـ بوتن

یادآوری ـ درمورد این ئیدروکربنها قاعده کمترین مجموع اعداد به‌کاررفته رعایت نمی‌شود. مثلا ئیدروکربن زیر را ازسمت چپ که به‌پیوند دوگانه نزدیکتر است مطابق شکل زیرشماره‌گذاری می‌کنیم :



و آن را ۴ـ متیل ۲ـ پنتن می‌نامیم .

دراینجا نیز یادآور می‌شویم که لازم‌نیست همیشه زنجیر اصلی برروی یك خط افقی نوشته‌شده باشد. به‌عنوان مثال ئیدروکربن زیررا نام‌گذاری‌می‌کنیم :



دراین‌مورد زنجیر اصلی ، زنجیری است که شامل پیوند دوگانه نیز باشد و درنتیجه نام این ئیدروکربن را باید ۲ـ اتیل ـ۱ـ بوتن نامید .

ایزومری ـ درمورد ئیدروکربنهای سیرشده ملاحظه کردیم که پیدایش شاخه‌های فرعی و تغییرمکان آنها باعث به‌وجودآمدن ایزومری می‌شود . ولی درمورد آلکن‌ها ایزومری، هم درنتیجه پیدایش و جابه‌جا شدن شاخه‌های فرعی وهم دراثر تغییرمحل پیوند دوگانه ایجاد می‌شود .

بنابراین تعداد ایزومرهـــا برای یك ئیدروکربن سیرنشده معین بیشتراز تعداد آنهـــا برای ئیدروکربن سیرشده‌ای است که همان تعدادکربن دارد. به‌یاد دارید که بوتان دارای دوایزومریکی بوتان نرمال و دیگری ۲ـ متیل پروپان است . بوتن که دارای همان تعدادکربن است دارای سه ایزومر می‌باشد :

۱ـ در روش ایوپاك شماره را قبل از پسوند نیز ذکر می‌کنند مثلا این ماده را بوت ـ ۲ـ ان می‌نامند و ایزومرآن بوت ـ ۱ ـ ان نامیده می‌شود . این نوع نامگذاری در سایر موارد نیز صدق می‌کند . مثلا در مورد ئیدروکربنهای استیلنی ، الکلها ، ستن‌ها و . . . . .

بوتان : C_4H_{10} $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ و $CH_3-CH(CH_3)-CH_3$

بوتان نرمال

۲ــ متیل پروپان

بوتن: C_4H_8 $CH_3-CH_2-CH=CH_2$ و $CH_3-CH=CH-CH_3$ و $CH_3-C(CH_3)=CH_2$

۱ــ بوتن

۲ــ بوتن

۲ــ متیل ــ۱ــ پروپن

یادآوری ـ برای ترکیبی مانند ۲ــ متیل ــ۱ــ پروپن می‌توان از ذکر شماره‌ها خودداری کرد . زیرا شاخه فرعی (متیل) به غیراز کربن دوم محل دیگری را نمی‌تواند اختیار کند ، چون درآن صورت جزء شاخهٔ اصلی به‌شمار می‌آید. بدیهی است که با تغییر مکان اتصال دوگانه، جهت شماره گذاری نیز تغییر خواهد کرد به‌نحوی که مجدداً همان نام به‌دست می‌آید. بنابراین می‌توان برای نام گذاری ترکیب فوق فقط به ذکر متیل پروپن اکتفا کرد .

ایزومری هندسی ـ دیدیم که بوتن دارای سه ایزومر است، که ازنظر فرمول گسترده (ساختمانی) با یکدیگر تفاوت دارند. این گونه ایزومری را معمولا ایزومری ساختمانی می‌نامند. بنابراین انتظار داریم که سه ئیدروکربن اتیلنی بـا فرمول مولکولی C_4H_8 وجود داشته باشد که یکی از این سه ایزومر چنانکه در بالا مشاهده شد ۲ــ بوتن ($CH_3-CH=CH-CH_3$) می‌باشد. آزمایشهای مختلف نشان داده است که دونوع ۲ــ بوتن وجود دارد که ازنظر برخی خواص با یکدیگر تفاوت دارند. اگر این دوماده را با حروف الف و ب مشخص کنیم، مادهٔ «الف» دارای نقطه‌جوش درحدود $4°C$ می‌باشد درحالی که مادهٔ «ب» دارای نقطه‌جوش درحدود $1°C$ است. چون این دوماده دارای خواص متفاوت هستند انتظار داریم که ساختمان آنها نیز بایکدیگر تفاوت داشته باشد . ازنظر شکل هندسی به کمک مدل یا درروی کاغذ، مولکول ۲ــ بوتن را می‌توان به‌دوصورت زیر نشان داد :

$$\underset{(1)}{\overset{CH_3\qquad CH_3}{\underset{H\qquad\quad H}{C=C}}}\qquad\qquad \underset{(2)}{\overset{CH_3\qquad H}{\underset{H\qquad\quad CH_3}{C=C}}}$$

حال ببینیم کدام یك از دو فرمول بالا باخواص ماده «الف» و کدام یك باخواص ماده «ب» مطابقت دارد. چون نقطه‌جوش ماده «الف» بالاتراست پس باید جاذبه بین مولکولهای آن از ماده «ب» بیشتر باشد. از شکلهای فوق شکل شماره (۲) به علت داشتن مرکز تقارن، غیرقطبی است ولی شماره (۱) چون مرکز تقارن ندارد، قطبی خواهد بود. بدیهی است که جاذبه بین مولکولهای قطبی ازجاذبه بین مولکولهای غیرقطبی بیشتراست ودرنتیجه جدا کردن مولکولهای آن ازیکدیگر مشکلتر و نقطه‌جوش مایع آن بالاتر خواهد بود. بنابراین نتیجه می‌شود که ماده «الف» دارای ساختمان مشابه فرمول (۱) وماده «ب» دارای ساختمانی مشابه فرمول (۲) می‌باشد.

این گونه ایزومری که مربوط به شکل هندسی مولکول می‌باشد، ایزومری هندسی (Geometric Isomerism) نامیده می‌شود. برای مشخص کردن این دوایزومر، ساختمان شماره (۱) را که درآن هردو گروه متیل دریك طرف پیوند دوگانه قرارمی‌گیرند، ایزومر «سیس» (Cis)[1] و ایزومر دیگر که درآن‌دو گروه متیل‌درطرفین پیوند دوگانه قراردارند ایزومر «ترانس» (Trans) می‌نامند.

علت‌قطبی‌شدن ۲- بوتن‌سیس رامی‌توان بداین‌ترتیب‌توضیح داد که چون الکترونگاتیوی کربن از ئیدروژن بیشتر است (الکترونگاتیوی کربن ۲/۵ و الکترونگاتیوی ئیدروژن ۲/۱ است)، الکترونهای پیوندی C—H درگروه متیل بیشتر به سمت‌اتم کربن کشیده می‌شوند و درنتیجه‌اتم کربن برای حفظ تعادل الکترونی خود، الکترونها را ازسوی دیگر ازخود دورمی‌سازد. بدین‌جهت گروه متیل را یك گروه الکترون دهنده به شمارمی‌آورند[2]

$$\begin{matrix} H\searrow & & \\ H\rightarrow & C & \longrightarrow \\ H\nearrow & & \end{matrix}$$

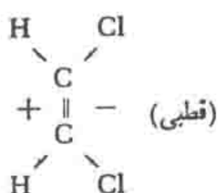
در ۲- بوتن‌سیس به علت دورشدن الکترون ازگروههای‌متیل، بخشی ازمولکول که دو گروه متیل درآن قراردارند دارای بار الکتریکی مثبت وبخش دیگردارای بارالکتریکی منفی می گردد:

$$\begin{matrix} & + & \\ CH_3 \curvearrowright e & & e \curvearrowleft CH_3 \\ & C = C & \\ H & & H \\ & - & \end{matrix}$$

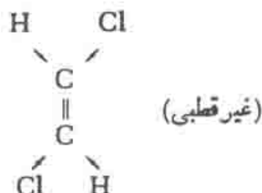
۱- Cis و Trans دو کلمه یونانی هستند که اولی به معنی «کنار» و دومی به معنی «مقابل» می‌باشد.

۲- درآینده نیز موارد دیگری را خواهیم دید که گروه متیل الکترون را ازخود دورمی‌کند.

چون میزان قطبی شدن مولکول چندان زیاد نیست ، درنتیجه اختلاف نقطه‌جوش دو ایزومر سیس وترانس نیز کم است (درحدود ۳ درجه) . اگرفرضیه فوق‌صحیح باشد، پیش‌بینی می‌شود که در مولکولهای مشابه درصورتی که میزان قطبی‌بودن بیشتر باشد ، اختلاف نقطه‌جوش دو ایزومر نیز زیادتر گردد. برای امتحان فرضیه‌فوق دو ایزومر ۱،۲ـ دی‌کلرو اتیلن رابررسی می‌کنیم. گسترده این دو ایزومر را می‌توان به‌صورت زیر نوشت :



(قطبی)

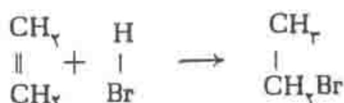


(غیرقطبی)

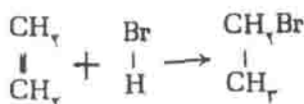
۱،۲ـ دی‌کلرواتیلن سیس ۱،۲ـ دی‌کلرواتیلن ترانس

دراین مورد چون الکترونگاتیوی کلر ازکربن بیشتر است ، بخشی ازمولکول که دواتم کلر در آن قراردارد به‌نسبت بیشتری، منفی وبخش دیگرمثبت خواهد شد. در این مورد میزان قطبی‌بودن مولکول بیشتر است و انتظار می‌رودکه اختلاف نقطه‌جوش دو ایـزومر زیاد باشد . آزمایش این پیش‌گوئی راتأیید می‌کند. (نقطه‌جوش ۱،۲ـ دی‌کلرو اتیلن سیس‌برابر °۶۰ ونقطه‌جوش ایزومر ۱،۲ـ دی‌کلرواتیلن ترانس برابر °۴۸ است) .

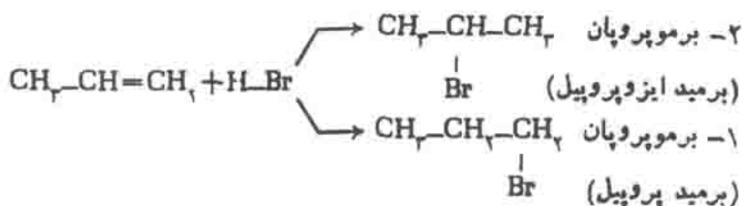
چگونگی واکنشهای افزایشی درئیدروکربنهای منواتیلنی ـ در واکنش افـزایشی یك ئیدر اسید هالوژن‌دار (مانند HBr) با اتیلن‌ملاحظه کردیم که ئیدروژن ئیدراسید برروی یکی از اتمهای کربن و هالوژن برروی اتم کربن دیگرافزوده می‌شود درنتیجه برمواتان(برومید اتیل) تشکیل می‌گردد :



حال اگر درمعادله فوق جای ئیدروژن و برم برروی اتمهای کربن عوض شود ، چون دواتم کربن در اتیلن ازهرنظر یکسان هستند ، بازهم نتیجه عمل همان برمواتان خواهد شد.

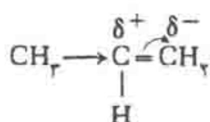


ولی اگـر بـه‌جای اتیلن دراین واکنش از هومولوگ بعـدی یعنی پروپن یـا پروپیلن ($CH_3-CH=CH_2$) استفاده کنیم، اتمهای کربن‌پیوند دوگانه دیگریکسان نیستند. دوامکان مختلف صفحهٔ بعدبرای انجام یافتن این واکنش افزایشی پیش‌بینی می‌شود .



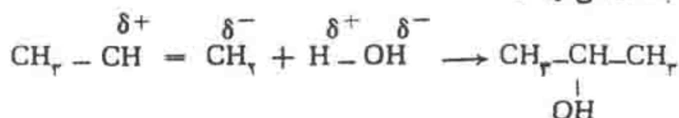
درعمل مشاهده می‌شود که نسبت محصول ۲ـ برومو‌پروپان خیلی بیشتر است.

مارکونیکوف (Markovnikov) شیمی‌دان روسی پس‌از آزمایشهـا و تحقیقات زیاد قاعده تجربی زیر را که به‌نام وی معروف است پیشنهاد کرد: « وقتی که یك‌ئیدراسید بریك‌آلکن نامتقارن افزوده می‌شود ، درشرایط عادی ، ئیدروژن بیشتر به‌اتم‌کربنی در پیوند دوگانه متصل می گردد که ئیدروژن بیشتری داشته باشد». توجه دارید که اتیلن یك‌آلکن متقارن و پروپن برعکس یك آلکن نامتقارن‌است. یعنی اتمهای کربن پیوند دوگانه درمولکول‌اخیر بایکدیگر تفاوت دارند. همان‌طور که دیده شد، گروه متیل (CH_3ـ) می‌تواند الکترونهای پیوندی را ازخود دورسازد. با استفاده‌از مفهوم فوق می‌توان، قاعده مارکونیکوف را به‌صورت زیرتوجیه کرد .



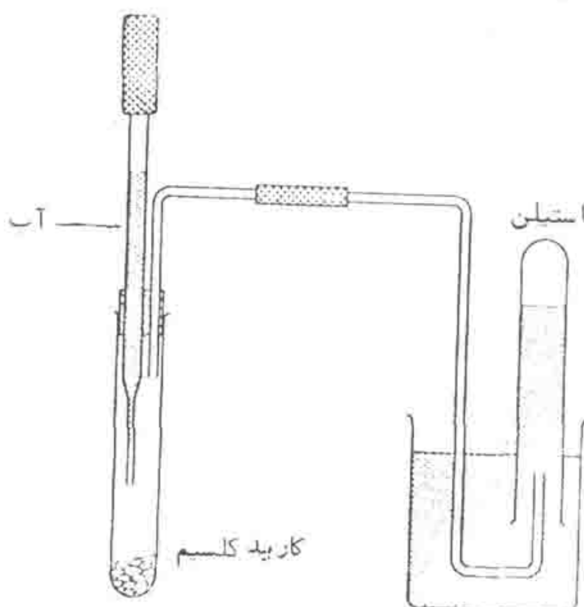
همان‌طورکه درشکل نشان داده شده است ، وقتی در پروپن گروه متیل الکترونهای پیوندی را به سمت‌کربن میانی براند ، الکترونهای π در پیوند دوگانه (که خیلی سست هستند) به‌سمت کربن انتهایی (اتم‌کربن سمت راست درشکل) رانده می‌شوند و درنتیجه پیوند دوگانه به‌صورتی که نشان داده شده است قطبی می‌شود. یعنی اتم‌کربن میانی حامل مقدارکمی بارمثبت و اتم‌کربن انتهایی حامل مقدارکمی بارمنفی خواهد بود. حال باتوجه به‌این‌که ماده افزوده شدنی مثلا HBr نیز به‌صورت $\overset{\delta+}{H} - \overset{\delta-}{Br}$ قطبی است ، می‌توان پذیرفت‌که در واکنش افزایشی HBr با پروپن ، ئیدروژن (که حامل مقداری بارمثبت است) برروی‌کربنی‌که حامل مقداری بارمنفی است و درعین حال ئیدروژن‌بیشتردارد می‌نشیند وبرم (که حامل مقداری بارمنفی است) به‌کربنی‌که حامل‌مقداری بارمثبت است افزوده می‌شود .

به عنوان مثالی دیگر ، واکنش افزایشی آب را با پروپن ذکرمی‌کنیم . اگرمولکول آب را به صورت $\overset{\delta+}{H} - \overset{\delta-}{OH}$ قطبی درنظر بگیریم، ئیدروژن‌آب برروی‌اتم‌کربنی می‌نشیندکه‌ئیدروژن بیشتردارد و OH آب براتم‌کربنی‌که ئیدروژن کمتردارد، متصل‌می‌گردد . درنتیجه بیشتر ترکیبی که ایزوپروپیل الکل نام دارد، به‌دست می‌آید .

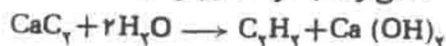


۸ـ استیلن

تهیه وبرخی خواص . آزمایش ـ ابزار ومواد مورد نیاز ـ دستگاهی مطابق شکل ، کاربید کلسیم ،کلرید مس (I) محلول آمونیاك ، محلول رقیق آب برم .



آزمایش ۱ ـ دستگاهی مطابق شکل سوار کنید. مقداری کاربیدکلسیم CaC_2 در لوله‌آزمایش قراردهید . بافشاردادن به لاستیك قطره چکان قطره قطره آب بر کاربیدکلسیم بریزید تا گاز استیلن باسرعت مناسبی ازدستگاه خارج شود. درتشتك محلول رقیق‌سولفات مس بریزید. لوله‌آزمایش اول راکه ازگاز پرمی‌شودکنار بگذارید ، چون دارای مقدار قابل‌توجهی هواست‌که از دستگاه خارج شده است. سپس چند لولهٔ آزمایش را ازگاز استیلن پر کنید و دهانه آنهارا با چوب‌پنبه ببندید و برای آزمایشهای بعدی نگه دارید. واکنش انجام‌شده را می‌توان به‌صورت زیرنوشت :



$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

معمولا کاربیدکلسیم تجارتی مقداری‌ناخالصی داردکه این ناخالصی‌ها نیز باآب تولیدگازهای بدبویی ازقبیل H_2S و PH_3 می‌نمایند. محلول سولفات مس این‌گازها را جذب می‌کند وآنهارا از گاز استیلن جدا می‌سازد .

استیلن خالص گازی است بی‌رنگ و بی‌بو .

آزمایش ۲ـ مقدارکمی (درحدود $1\,CC$)آب برم رقیق را به‌یکی از لوله‌های‌آزمایش محتوی استیلن‌که قبلا تهیه کرده‌اید بیفزایید. درب‌آنرا محکم ببندید وتکان دهید رنگ آب برم به ملایمت ازبین می‌رود .

پرسش ـ استیلن از این نظر چه شباهتی با اتیلن دارد ؟

آزمایش ۳ـ اندکی کلرید مس (I) را در ۲CC محلول آمونیاك حل کنید و به‌یکی دیگر از لوله‌های آزمایش محتوی گاز استیلن بیفزایید. درب لوله را ببندید وتکان دهید. رسوب آجری‌رنگی به‌نام استیلید مس (I) تشکیل می‌شود .

$$C_2H_2 + 2Cu(NH_3)_2Cl \longrightarrow Cu_2C_2 \downarrow + 2NH_4Cl + 2NH_3$$

رسوب قرمز آجری استیلید مس.

رسوب استیلید مس را پس از انجام آزمایش بـامقدار زیـادی آب بشویید ودور بریزید . زیرا استیلید مس خشك قابل انفجار است .

اگر دراین آزمایش به‌جای استیلن از اتیلن استفاده کنید، هیچگونه رسوبی تشکیل نخواهد شد (تفاوت مهم با اتیلن) .

آزمایش ۴ـ سوختن ـ آخرین لوله آزمایشی را که باگاز استیلن پر کرده‌اید و ازنبودن هوا درآن اطمینان دارید (چرا ؟) انتخاب‌کنید. لوله را در دستمال گرفته (چرا ؟) درب لوله را بردارید و با احتیاط کبریت روشنی را به دهانه‌آن نزدیك‌کنید. استیلن با شعله دوددار و روشنی می‌سوزد. واکنش سوختن‌کامل‌آنرا می‌توان به‌صورت زیرنوشت :

$$C_2H_2 + \frac{5}{2} O_2 \longrightarrow 2CO_2 + H_2O$$

عملاً سوختن آن‌کامل نیست ومقداری دوده ازسوختن ناقص آن تولید می‌شود .

ساختمان استیلن‌ـ فرمول استیلن (C_2H_2) نشان‌می‌دهد که درمولکول آن به‌ازای دواتم کربن فقط دواتم ئیدروژن وجود دارد. باتوجه به چهار ظرفیتی بودن‌کربن ویك ظرفیتی بودن ئیدروژن، فرمول گسترده زیر را می‌توان برای آن درنظر گرفت :

$$H-C\equiv C-H \qquad H : C \,\vdots\vdots\, CH$$

به‌طوری‌که مشاهده می‌شود اتمهای‌کربن بایك پیوند سه‌گانه به‌یکدیگرمتصل شده‌اند (یعنی بین دواتم‌کربن سه‌جفت‌الکترون مشترك وجود دارد)، به‌عبارت دیگردرمولکول استیلن دواتم‌کربن وجود داردکه هریك‌فقط به دواتم‌دیگرمتصل شده‌است. باتوجه به‌آرایش‌الکترونی اتم‌کربن‌چگونگی ساختمان مولکول استیلن را می‌توان به‌صورت زیرتوجیه‌کرد .

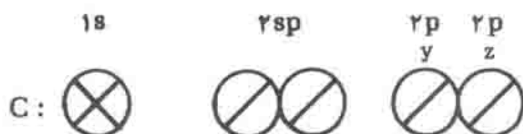
همان‌طورکه قبلاً نیز اشاره شد ، آرایش الکترونی اتم‌کربن درحالت عادی و برانگیخته به‌صورت زیر است :

	1s	2s	2p (x)	2p (y)	2p (z)
C:	⊗	⊗	⊘	⊘	○

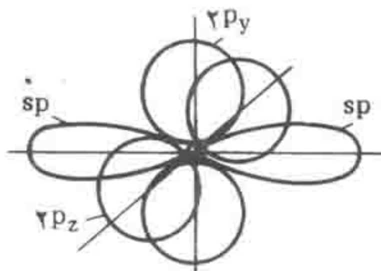
آرایش الکترونی اتم‌کربن درحالت عادی



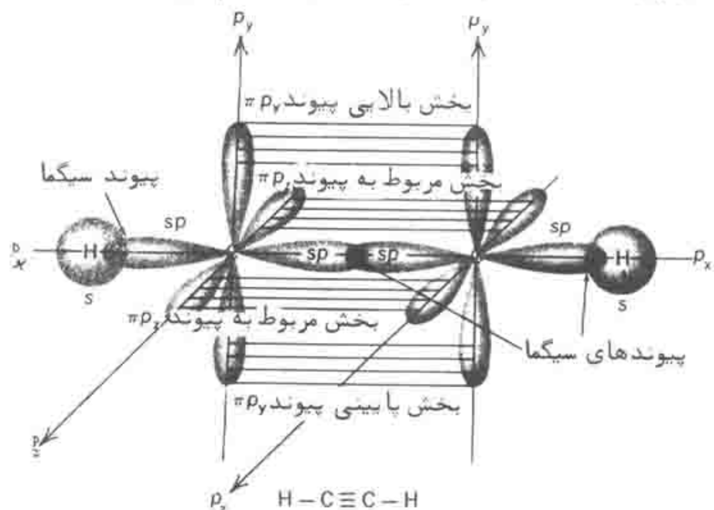
حال همان‌طور که در مورد اتم بریلیم (Be) دیده شد ، دراین مورد نیز اربیتال ۲s با یکی از اربیتالهای ۲p مثلاً ۲p_x هیبرید می‌شود و دواربیتال هیبرید sp به وجود می‌آورند . بدیهی است که دواربیتال ۲p_y و ۲p_z دست نخورده باقی می‌مانند.



می‌دانیم که محور اربیتالهای هیبرید sp در امتداد یك خط مستقیم قرار می گیرند و محور اربیتالهای ۲p_y و ۲p_z بریکدیگر وهمچنین برمحورمشترك اربیتالهای sp عمود می‌باشند .



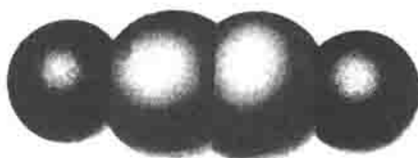
حال اگرمحور اربیتال هیبرید sp ازیك اتم کربن در امتداد محور اربیتال هیبرید sp از اتم کربن دیگرقرار گیرد وهمپوشانی کنند، یك پیوند سیگما بین این‌دواتم کربن‌تشکیل‌می‌شود (تراکم ابرالکترونی دراطراف محور این پیوند متقارن است). دراین‌حالت برای هراتم کربن یك‌اربیتال





هیبرید sp باقی‌مانده است که از پوشش متقابل هریك از این اربیتالها با اربیتال 1s از یك اتم ئیدروژن ، دوپیوند سیگمای دیگر در طرفین مولکول تشکیل می گردد . باتشکیل پیوند بین دواتم کربن محور اربیتالهای $2p_y$ از دواتم کربن می‌توانند بایکدیگر موازی قرار گیرند و ازهمپوشانی جانبی آنها یك پیوند π تشکیل می‌شود .

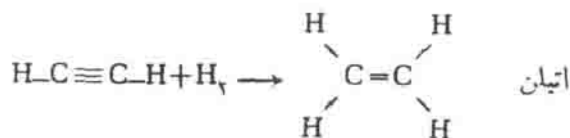
ازطرفی چون محور اربیتالهای $2p_y$ و $2p_z$ برهم عمودند ، وقتی محور اربیتالهای $2p_y$ با یکدیگر موازی قرار گیرند، محوراربیتالهای $2p_z$ نیز بایکدیگر موازی‌خواهند بود وازهمپوشانی این دو اربیتال نیز یك پیوند π دیگر تشکیل می گردد . بـا این‌ترتیب نتیجه می گیریم که پیوند سه‌گانه موجود بین دواتم‌کربن در استیلن، ازیك پیوند سیگما (σ) و دوپیوند پی (π) تشکیل‌شده است. اندازه‌گیریهای تجربی با ساختمان نسبت داده شده به مولکول استیلن موافقت کامل دارد . زوایای پیوندی H_C_C برابر °۱۸۰ هستند، به‌عبارت دیگر استیلن یك مولکول خطی است یعنی دواتم ئیدروژن و دواتم کربن همگی برروی یك خط مستقیم قراردارند .

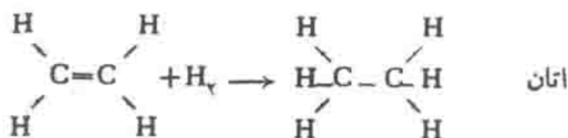


چون بین دواتم کربن یك‌پیوند سه گانه موجود است که باهمپوشانی بیشتر اربیتالها، اتمهای کربن بیش‌از پیش به‌یکدیگر نزدیك شده‌اند، طول پیوند سه گانه بین دواتم کربن کوتاهتر از طول پیوند دو گانه وساده بین دواتم کربن می‌باشد وهمچنین اتمهای کربن در استیلن محکم‌تر از اتمهای کربن دراتیلن به‌یکدیگرمتصل شده‌اند وانرژی پیوند C≡C از پیوندهای C=C و C _ C بیشتر است (طول پیوند C≡C ، ۱/۲۰ انگستروم وقدرت این پیوند درحدود ۲۰۰ کیلوکالری است) .

برخی واکنشهای افزایشی استیلن

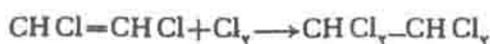
الف- ئیدروژناسیون - دیدیم که هریك از اتمهای کربن درمولکول استیلن‌فقط با دواتم دیگرپیوند دارد و ازطرفی درآزمایش (۲) دیدیم که‌استیلن می‌تواند آب برم را بی‌رنگ کند. بنابراین استیلن سیر نشده است ومی‌تواند در برابر کاتالیزورهای مناسب ، دومولکول ئیدروژن جذب کند و به اتان تبدیل شود. بدیهی است که افزایش دومولکول ئیدروژن در دومرحله صورت می گیرد :





ب ـ **هالوژناسیون** ـ گاز کلر در تاریکی نیز براستیلن افزوده می‌شود (واکنش آن در مقابل نور تخریبی است) دراینجا نیز واکنش در دومرحله صورت می‌گیرد :





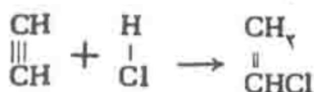
پرسش ـ نام ترکیبات تولید شده درهریك ازمراحل بالا را بنویسید .

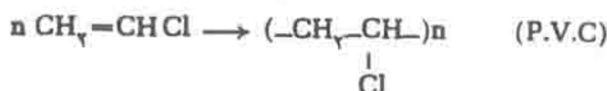
با آب برم فقط مرحله اول پیشرفت می‌کند ولی اگر از برم مایع استفاده شود، تترابرمو اتان نیز به دست می‌آید .





پ ـ **اثر ئیدر اسیدها** ـ واکنش استیلن باکلرید ئیدروژن نیزدر دومرحله صورت می‌گیرد. درمرحله اول $CH_2=CHCl$ تشکیل می‌شود که کلرواتیلن یاکلریدوینیل[1] نام دارد. کلرید وینیل یکی ازمواد صنعتی بسیارمهم‌است. زیرا ازپلیمریزاسیون آن‌پلی‌کلریدوینیل(.P.V.C)(Poly Vinyl Chloride) که نوعی پلاستیك معروف است وموارد استعمال زیادی دارد بدست می‌آید .



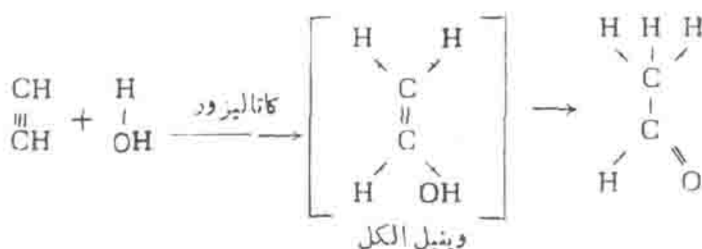


کلرید وینیل نیز می‌تواند با یك مولکول دیگر کلرترکیب شود .

ت ـ **اثر آب** ـ گاز استیلن درشرایط مناسب بـا یك مولکول آب واکنش افـزایشی انجام می‌دهد . دراین عمل ابتدا وینیل الکل که نـاپایدار است تشکیل می‌شود و با تغییر آرایش اتمها در مولکول به استالدئید تبدیل می‌گردد .

---

۱ ـ بنیان $CH_2=CH-$ را وینیل می‌نامند .



تبدیل استیلن به استالدئید از نظر صنعتی اهمیت بسیار دارد ، زیرا استالدئید در تهیه بسیاری از ترکیبات آلی مصرف می‌شود .

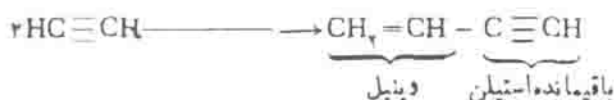
ث ــ **پلیمریزاسیون**ــ استیلن درشرایط متفاوت بەطرق مختلف پلیمریزه می‌شود.اگر تحت‌فشار گرم شود مقدارکمی از آن به مایعی بافرمول C_6H_6 تبدیل می‌گردد که آن را بنزن می‌نامند .



$$3C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6$$

ولی دومولکول استیلن در مجاورت کاتالیزور مناسب به یکدیگر افزوده شده و ترکیبی به نام وینیل استیلن به دست می‌آید .

وینیل استیلن



$$2HC\equiv CH \longrightarrow \underbrace{CH_2=CH}_{\text{وینیل}} - \underbrace{C\equiv CH}_{\text{باقیمانده‌استیلن}}$$

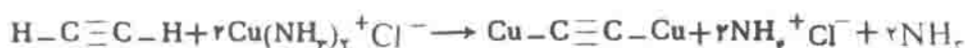
واکنش یك مولکول ماده فوق با یك مولکول ئیدروژن را می‌توان بەصورت زیر نوشت:



$$CH_2=CH-C\equiv CH+H_2 \longrightarrow CH_2=CH-CH=CH_2$$

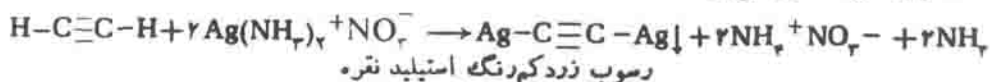
بەطوری‌که ملاحظه می‌شود مولکول این ماده دارای دوپیوند دوگانه است، به عبارت دیگر این ماده یك ئیدروکربن دی اتیلنی است . دراین ماده‌کربنها را ازهرطرف شماره گذاری کنیم ، پیوندهای دوگانه روی‌کربنهای ۱ و ۳ خواهند بود ، بەهمین‌علت آنرا ۱،۳ــ بوتادی ان می‌نامند (بوتا ، بەخاطر چهارکربنی‌بودن، دی ان بەخاطر دوپیوند دوگانه و ۱،۳ بەخاطر محل پیوندهای دوگانه). چنان‌که بعداً خواهیم دید بوتادی ان، ماده اولیه خوبی برای تهیه برخی انواع‌کائوچوی مصنوعی می‌باشد .

واکنشهای جانشینی ــ درآزمایش۳ (خواص استیلن) دیدیدکه وقتی گاز استیلن را از درون‌محلول آمونیاکی‌کلرید مس (I) عبورمی‌دهیم، رسوب قرمز آجری‌استیلید مس (I) تشکیل‌می‌شود . دراین واکنش دواتم مس یك ظرفیتی جای دواتم ئیدروژن رادرمولکول استیلن می‌گیرند، بەعبارت دیگر یك واکنش جانشینی صورت گرفته است.

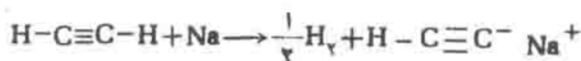


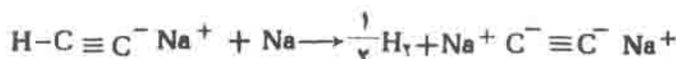
$$H-C\equiv C-H+2Cu(NH_3)_2{}^+Cl^- \longrightarrow Cu-C\equiv C-Cu+2NH_4{}^+Cl^-+2NH_3$$

بههمین ترتیب اگر گاز استیلن را از درون محلول آمونیاکی نیترات نقره عبور دهیم ، استیلید نقره تشکیل می‌شود :



بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که ئیدروژن‌های مولکول استیلن مانند ئیدروژن اسیدها قابل جانشین شدن بهوسیله فلز هستند بهنحوی که فلزات فعالی مانند سدیم وکلسیم مستقیماً می‌توانند جانشین ئیدروژن آن گردند .

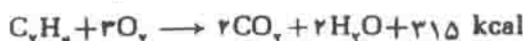


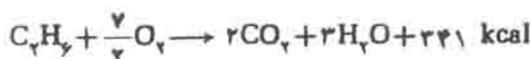


در استیلیدهای فلزی ، پیوند فلز باکربن درمورد مس ونقره بیشترجنبه کووالانسی و درمورد کلسیم وسدیم بیشترجنبه یونی دارد .

مقایسه سوختن استیلن با اتیلن و اتان ــ معادله سوختن کامل این سه‌ئیدروکربن بهصورت زیراست:







بهطوری که ملاحظه می‌شود مقدار گرمای واکنش حاصل ازسوختن استیلن، از دوئیدروکربن دیگر کمتر است ، درصورتی که عملاً برای جوشکاری و بریدن قطعات فلزی که نیاز به دمای زیاد دارد از استیلن استفاده می‌کنند (این‌نوع جوشکاری بهجوش‌کاربید معروف است). علت بالاتر رفتن دما به هنگام سوختن استیلن رامی‌توان بهاین‌صورت توجیه کرد که ازسوختن یك مول ازاین گاز تعداد مول کمتری گاز پدید می‌آید درنتیجه این گازها برای رسیدن به دمای شعله‌گرمای کمتری مصرف می‌کنند و دما بالاترمی‌رود .

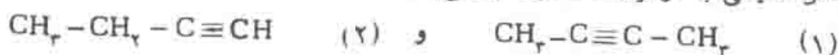
پرسش ــ در واکنشهای بالا تعداد مولهای گاز را درطرف دوم هریك از واکنشها محاسبه ودر واکنشهای مختلف مقایسه کنید .

۹ــ ئیدروکربنهای هم‌خانواده استیلن

استیلن ساده‌ترین عضو این خانواده است و بههمین جهت ئیدروکربن‌هایی راکه دارای یك پیوندسه‌گانه‌هستند،ئیدروکربنهای‌استیلنی می‌نامند. دوعضو بعدی‌این خانواده یکی C_3H_4 ودیگری

C_4H_6 می‌باشند . به‌طوری که ملاحظه می‌شود ، این ئیدروکربنها نیز هریك با دیگری دریك گروه ($-CH_2-$) تفاوت دارند. بنابراین آنهارا هومولوگ یکدیگرمی‌دانیم. ازطرفی چون هرمولکول ازاین ئیدروکربنها ۲ اتم ئیدروژن کمتر ازئیدروکربنهای اتیلنی‌همردیف خود دارد پس فرمول کلی ئیدروکربنهای استیلنی را می‌توان به صورت C_nH_{2n-2} نوشت .

C_3H_4 فقط دارای یك ایزومر استیلنی به‌صورت $CH_3-C\equiv C-H$ است. درصورتیکه C_4H_6 دارای دو ایزومر استیلنی به فرمولهای گسترده زیرمی‌باشد :



(۱) $CH_3-C\equiv C-CH_3$ و (۲) $CH_3-CH_2-C\equiv CH$

برای نام گذاری ئیدروکربنهای استیلنی پسوند (ـ ان) را از آخرنام ئیدروکربنهای سیرشده حذف کرده وبه‌جای آن پسوند (ـ این) قرارمی‌دهند. بدین‌جهت ئیدروکربنهای استیلنی را بطورکلی آلکین (Alkyne) نیز می‌نامند. بنابراین نام C_3H_4 ، پروپین و نام C_4H_6 بوتین است .

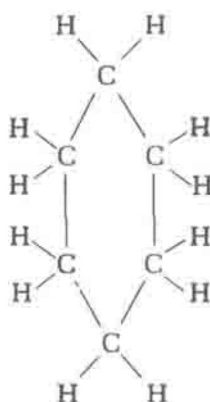
پرسش ۱ـ با استفاده ازقواعد نام گذاری ایوپاك نام کامل دو ایزومر بوتین را بنویسید .

پرسش ۲ـ فرمول گسترده ایزومرهای استیلنی C_5H_8 و نام آنها را بنویسید .

ئیدروکربنهای حلقوی

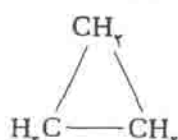
۱۰- ئیدروکربنهای حلقوی سیرشده

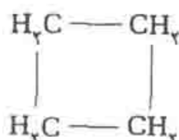
قبلا دیدیم که ئیدروکربنهای سیرنشده منواتیلنی دارای فـرمول عمومی C_nH_{2n} می‌باشند . دراین ئیدروکربنهابین دواتم کربن یك پیوند دوگانه موجود است و درنتیجه می‌توانند در واکنشهای افزایشی شرکت کنند (مثلاً محلول آب برم رادرتاریکی بی‌رنگ نمایند). باوجود این، ئیدروکربنهایی وجود دارند که مانند ئیدروکربنهای منواتیلنی دارای فرمول عمومی $C_n H_{2n}$ می‌باشند ولی معمولا نمی‌توانند رنگ برم را درتاریکی ازبین ببرند. ناچاراین ئیدروکربنها راباید درردیف ئیدروکربنهای سیرشده (الکان) قرارداد ولی برای اینکه اصل چهارظرفیتی بودن کربن ویك ظرفیتی بودن ئیدروژن رعایت شود به‌ناچار به‌این ئیدروکربن‌ها یك ساختمان حلقوی نسبت می‌دهیم . برای مثال ماده‌ای با فرمول مولکولی C_6H_{12} وجود داردکه با وجود آنکه فـرمول مولکولی آن شبیه ئیدروکربنهای منواتیلنی می‌باشد ولی نمی‌تواند آب برم را درتاریکی بی‌رنگ کند. بنابراین فرمول گسترده آن را می‌توان به‌صورت زیـر درنظر گرفت . این ئیدروکربن به‌خاطر آنکه شش کربنی و سیرشده است می‌تواند نام هگزان به‌خود بگیرد. ازطرفی چون ساختمان حلقوی داردکلمه «سیکلو» به اول نام آن اضافه می‌شود و درنتیجه نام‌آن «سیکلو هگزان» خواهد بود .

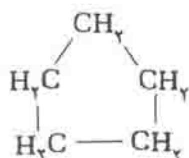


اعضای ساده‌تراین‌خانواده سیکلو پروپان C_3H_6، سیکلوبوتان C_4H_8 وسیکلوپنتان C_5H_{10}

نام دارند که فرمول گسترده آنها را می‌توان به‌صورت زیر نوشت :







به‌طور کلی ئیدروکربنهای این‌خانواده را می‌توان «سیکلو آلکان» نامید .

به‌طوری که فرمول گسترده سیکلوهگزان نشان می‌دهد، دراین ئیدروکربن، شش اتم کربن با پیوندهای ساده به یکدیگر متصل شده و درنتیجه یك شش ضلعی منتظم‌پدید آورده‌اند که طبیعتاً هر یك از زوایای آن باید برابر 120° باشد. ازطرفی چون سیکلوهگزان یك ئیدروکربن سیرشده است. همان‌طوری که فرمول گسترده آن نشان می‌دهد، هریك ازاتمهای کربن درآن با چهاراتم دیگر پیوند دارد وبنابراین هیبریداسیون اتمهای کربن می‌بایستی ازنوع SP^3 باشد. می‌دانیم که زوایای پیوندی درهیبرید SP^3 برابر $109^\circ, 28'$ است. این‌مطلب باشکل نسبت داده شده به سیکلوهگزان سازگار نیست. دانشمندان برای رفع این اشکال ، مولکول سیکلوهگزان را به‌صورت یك حلقه شش گوشه که درقسمتهایی ازآن حالت خمیدگی به‌وجود آمده است درنظر گرفته‌اند . برای این‌حالت خمیده دو امکان مختلف موجود است که درشکل زیر نشان داده شده است .



قایق



صندلی

بررسی‌های مختلف نشان داده است که درحقیقت نیز دونوع سیکلو هگزان وجود دارد . این دونوع سیکلوهگزان به سرعت به‌یکدیگر تبدیل می‌شوند وبنابراین‌بین آنها یك‌حالت تعادل به‌وجود می‌آید ولی شکل صندلی به‌خاطر آنکه اتمهای ئیدروژن حداکثر فاصله ممکن را از یکدیگر پیدا می‌کنند ازشکل کشتی خیلی پایدارتر است .

بیشترخواص سیکلو الکان‌ها شبیه خواص ئیدروکربنهای سیرشده زنجیری است.

۱۱- بنزن

بنزن مایعی است بی‌رنگ، فرار بابوی نافذکه در روغنهای حاصل ازتقطیر زغال‌سنگ وجود دارد . این‌ماده اهمیت بسزایی در صنایع داروسازی ، رنگسازی ، عطرسازی ، مواد منفجره و پلاستیکها دارد .

تحقیق برای تعیین فرمول بنزن ـ برای رسیدن به فرمولی که توجیه‌کننده خواص گوناگون یك ماده‌باشد، باید مراحل‌مختلفی راطی کرد. دانشمندان برای رسیدن‌به‌فرمول بنزن مراحل گوناگونی را طی کرده‌اندکه در زیر نمونه‌ای ازآن را می‌آوریم.

۱ــ تعیین نوع عنصرهای تشکیل دهندهٔ بنزنـ ازسوختن مقدار کمی بنزن گازهایی حاصل می‌شودکه می‌تواند آب‌آهك را شیری رنگ‌کند و سولفات مس بی‌آب وسفیدرنگ را به‌رنگ آبی درآورد . بنابراین نتیجه می گیریم که دراین گازها ، دی‌اکسیدکربن و بخارآب وجود داردکه از سوختن کربن وئیدروژن موجود دربنزن پدید آمده‌اند .

۲ــ تعیین مقدار عنصرها درمقدار معینی بنزن ـ برای‌این‌منظور آزمایشهای مختلفی انجام شده است. که در زیر گزارش سادهٔ نمونه‌ای از آن را ذکرمی‌کنیم .

ازسوختن ۰/۳۹ گرم بنزن ، ۱/۳۲ گرم دی‌اکسیدکربن و ۰/۲۷ گرم آب تولید شده است. با استفاده ازاین آزمایش به آسانی می‌توان مقدارکربن و ئیدروژن موجود در ۰/۳۹ گرم بنزن رامحاسبه‌کرد: می‌دانیم‌که‌اگر ۱۲ گرم کربن‌بسوزد، ۴۴ گرم دی‌اکسیدکربن تولید می‌کند.

پس ۱/۳۲ گرم دی‌اکسیدکربن ازسوختن $\frac{۱۲ \times ۱/۳۲}{۴۴}$ یعنی ۰/۳۶ گرم‌کربن حاصل شده است .

همچنین ازسوختن ۲ گرم ئیدروژن ، ۱۸ گرم آب به‌دست‌می‌آید. پس‌برای تولید ۰/۲۷ گرم‌آب، $\frac{۲ \times ۰/۲۷}{۱۸}$ یعنی ۰/۰۳ گرم‌ئیدروژن مصرف شده است. بنابراین در ۰/۳۹ گرم بنزن، ۰/۳۶ گرم‌کربن و ۰/۰۳ گرم‌ئیدروژن وجود داردکه چون مجموع وزن این دوعنصر درنمونه داده شده نیز برابر ۰/۳۹ گرم می‌شود نتیجه می گیریم‌که دربنزن‌بجز کربن وئیدروژن عنصردیگری موجود نیست .

۳ـ تعیین فرمول ساده (تجربی)[1] **بنزن**ـ دیدیم‌که دربنزن‌درمقابل ۰/۳۶ گرم‌کربن،۰/۰۳ گرم ئیدروژن وجود دارد. ۰/۳۶ گرم کربن معادل $\frac{۰/۳۶}{۱۲}$ یعنی۰/۰۳ اتم‌گرم‌کربن و ۰/۰۳ گرم ئیدروژن برابر $\frac{۰/۰۳}{۱}$ یعنی ۰/۰۳ اتم‌گرم ئیدروژن‌است. پس در بنزن درمقابل هر ۰/۰۳ اتم کربن، ۰/۰۳ اتم ئیدروژن وجود دارد به‌عبارت دیگر این دوعنصر به‌نسبت‌اتمی مساوی بایکدیگر ترکیب شده‌اند وفرمول تجربی بنزن می‌تواند به‌صورت (CH) نوشته شود .

۴ــ تعیین جرم‌مولکولی وفرمول مولکولی بنزنـ آزمایش‌نشان می‌دهدکه‌چگالی به‌حالت بخار بنزن نسبت به هوا برابر ۲/۶۹ می‌باشد. می‌دانیدکه برای تعیین چگالی گازها می‌توان جرم

۱- Empirical Formula

مولکولی آنها را بر ۲۹ تقسیم کرد $\left(d=\frac{M}{۲۹}\right)$. در ئیدروکربنهای‌سیرشده دیدید که با استفاده از این فرمول و با در دست داشتن چگالی می‌توان‌جرم مولکولی را محاسبه کرد $(M=۲۹\ d)$.
درمورد بنزن می‌توان نوشت :

$$M=۲۹\times ۲/۶۹ \approx ۷۸ \qquad \boxed{M=۷۸}$$

و با استفاده ازفرمول ساده بنزن می‌توان نوشت :

$$(CH)n=۷۸ \longrightarrow ۱۲n=۷۸ \qquad n=۶$$

بنابراین فرمول مولکولی بنزن $(CH)_۶$ یا $C_۶H_۶$ خواهد شد .

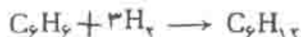
برای هریك ازمراحل بالا در قدیم روشهای مشخص و دستگاههای مناسبی وجود داشته است که امروزه چون درآزمایشگاهها مورد استفاده نیست از ذکرجزئیات آنها خودداری شده است.





بررسی‌هایی برای رسیدن به فرمول ساختمانی بنزن ـ پیداکردن فرمول ساختمانی مناسبی برای بنزن که بتواند خواص‌آنراتوجیه‌کند، مستلزم‌آن است‌که اطلاعاتی درباره خواص‌آن بدست‌آوریم :

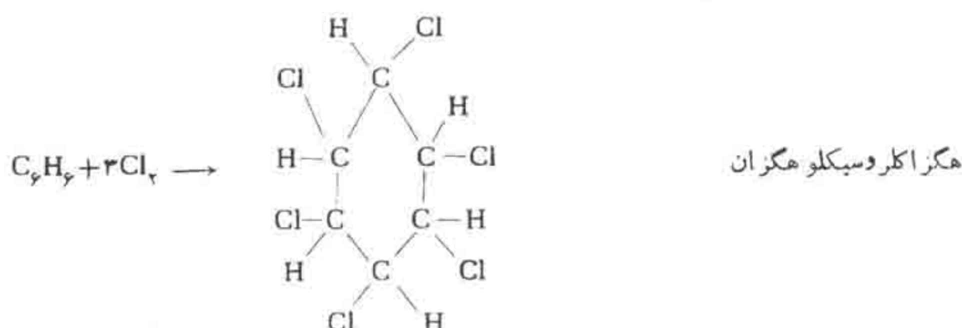
الف‌ـ ئیدروژناسیون بنزن ـ آزمایشهای مختلف نشان می‌دهدکه در شرایط مناسب بنزن می‌تواند با ئیدروژن ترکیبهای افزایشی تولیدکند. آخرین محصولی‌که دراین مورد به‌دست می‌آید ماده‌ای حلقوی به فرمول $C_۶H_{۱۲}$ است‌که با آن آشنا هستید و نام سیکلو هگزان را به آن اطلاق کردید. چون‌بنزن در واکنش افزایشی شرکت می‌کند، پس می‌توان‌آن را یك‌ئیدروکربن سیرنشده دانست. ازسوی دیگرچون ازترکیب آن با ئیدروژن یك ترکیب حلقوی تولید می‌شود ، پس خود نیز باید دارای ساختمان حلقوی باشد . واکنش ئیدروژناسیون کامل آن را می‌توان به‌صورت زیر نوشت :



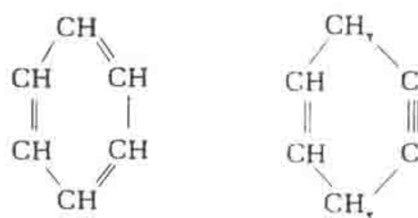
$$C_۶H_۶+۳H_۲ \longrightarrow C_۶H_{۱۲}$$

چنانکه ملاحظه می‌شود هرمولکول بنزن با سه مولکول ئیدروژن سیرمی‌شود. پس می‌توان پیشگویی کرد که درساختمان آن سه پیوند دوگانه یا یك پیوند سه‌گانه همراه با یك‌پیوند دوگانه وجود دارد .

ب‌ـ واکنش افزایشی بنزن با کلر ـ درشرایط مناسب هرمولکول‌بنزن‌حداکثرباسه مولکول کلرسیرمی‌شود. آزمایش وتحقیق نشان‌می‌دهد که عملا روی‌هراتم کربن‌یك‌اتم‌ئیدروژن ویك‌اتم‌کلرقرار دارد. معادله واکنش را می‌توان به‌صورت زیرنوشت :

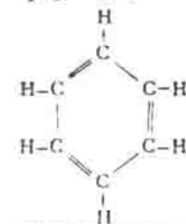


این واکنش‌نشان می‌دهد که درمولکول بنزن‌باید سه‌پیوند دوگانه وجود داشته باشد که به‌طور یك درمیان قرارگرفته‌اند و به دنبال باز شدن هرپیوند π ، دواتم کلر در روی‌کربنهایی که پیوند دوگانه داشته‌اندقرارمی‌گیرد. درحالی‌که‌اگریك پیوند سه‌گانه ویك‌پیوند دوگانه وجود می‌داشت، روی برخی ازکربنها می‌بایستی دواتم‌کلروجود داشته باشد و روی برخی دیگر کلر قرارنگرفته‌باشد. چرا ؟ فرمولهای پیشنهادی بالا را می‌توان به‌صورت زیر نشان داد :



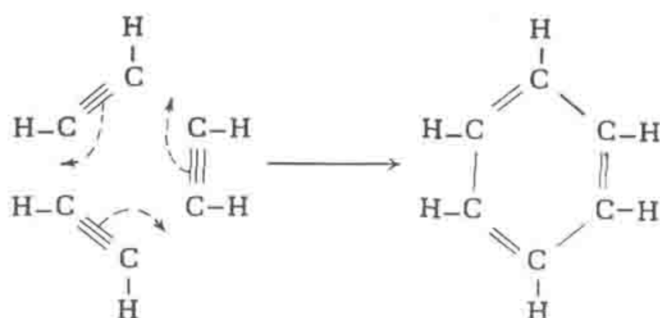
تمرین ـ واکنش افزایشی ترکیبهای بالا را باکلربنویسید ومحصولات عمل را مقایسه کنید .

ککوله[1] درسال ۱۸۶۵ براساس‌نظایر این‌آزمایشها وهمچنین تحقیقات فراوان دیگر، فرمول زیر را برای بنزن پیشنهادکرد :



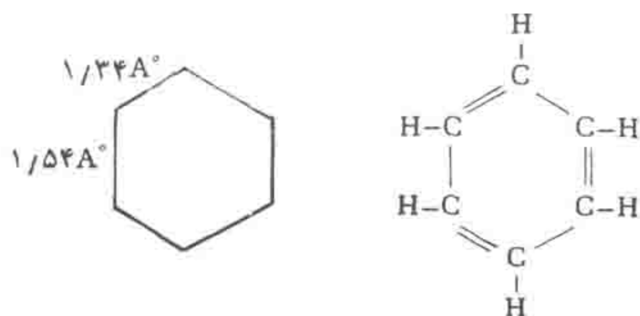
Kekule ـ ۱

پ ـ تهیه بنزن از استیلن ـ به‌یاد دارید که از تریمریزاسیون استیلن درشرایط مناسب، بنزن تهیه می‌شود . می‌دانید که این واکنش یك واکنش افزایشی است . معادله آن را می‌توان به‌صورت گسترده زیر نشان داد .

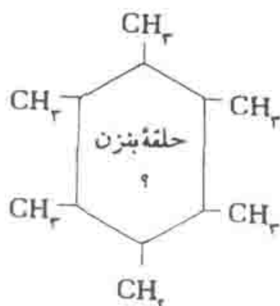


این آزمایش نیز وجود سه‌پیوند دوگانه یك درمیان را درمولکول بنزن تأیید می‌کند .

ت ـ عکس‌برداری ازمولکول به‌کمك اشعه x ـ هرگاه‌بتوانیم ازمولکول‌بنزن عکس‌بگیریم، باتوجه به فرمول پیشنهادی ککوله انتظارداریم‌که فاصله بین اتمهای‌کربنی‌که با پیوند دوگانه به یکدیگر پیوسته‌اند، کمتر وفاصله‌کربنهایی‌که با پیوند ساده به هم متصل هستند بیشتر باشد. (به‌یاد دارید‌که طول پیوند $C=C$ برابر ۱/۳۴ انگستروم و طول‌پیوند $C-C$ برابر ۱/۵۴ انگستروم است). پس تصویری برای مولکول بنزن به‌صورت نامتقارن زیر پیش‌بینی می‌شود :

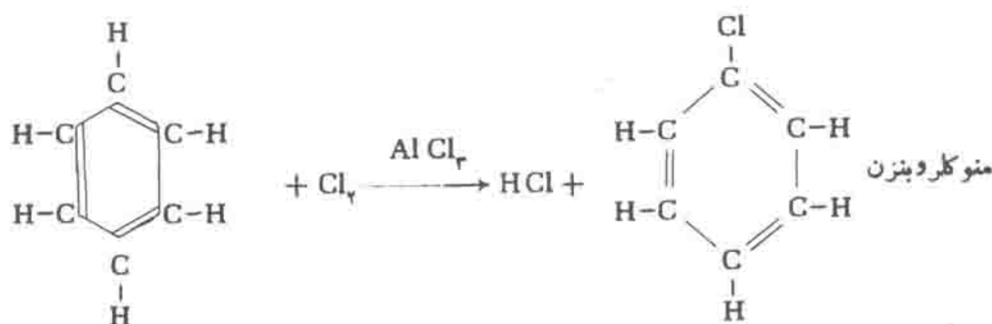


درعمل توانسته‌اند ، ازمولکول هگزامتیل بنزن ($C_6(CH_3)_6$) (که درآن به‌جای هرشش اتم ئیدروژن بنزن، شش گروه متیل قرارگرفته است) به‌کمك اشعهٔ x عکس بگیرند .



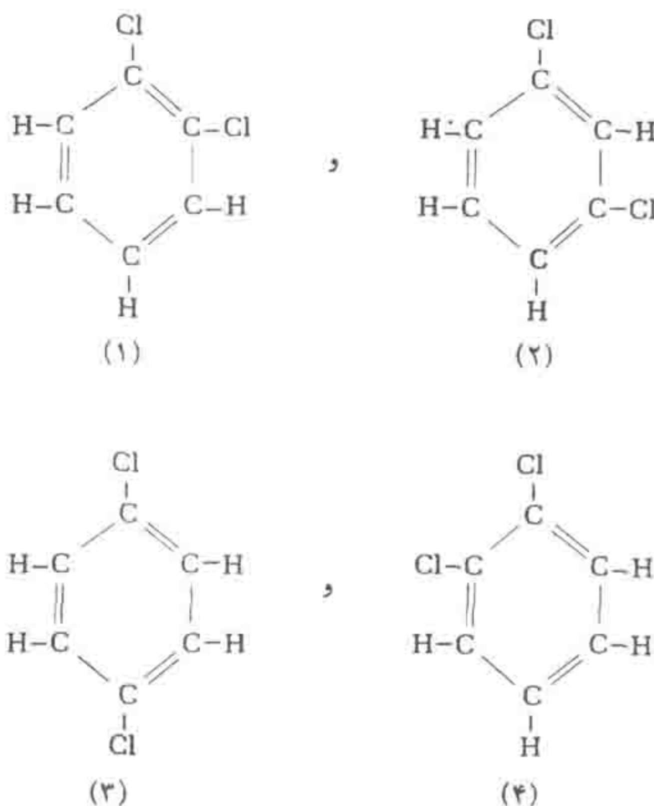
این‌تصویر همراه باآزمایشهای گوناگون وبررسیهای مختلف نشان داده‌است که طول‌پیوندهای C ـ C در مولکول بنزن یکسان و برابر ۱/۳۹ انگستروم می‌باشدکه نه با پیوند ساده مطابقت دارد نه با پیوند دوگانه .

ثــ واکنش جانشینی‌کلر با بنزن ـ آزمایش‌نشان‌می‌دهدکه بنزن درمجاورت‌کلریدآلومینیم به‌آسانی با کلر ماده‌ای با فرمول C_6H_5-Cl تولید می‌نمایدکه درآن یك اتم‌کلر جانشین یك اتم ئیدروژن شده‌است. این ماده منوکلروبنزن یاکلریدفنیل[1] نام دارد. معادله واکنش را با فرمولهای گسترده می‌توان به‌صورت زیرنوشت .

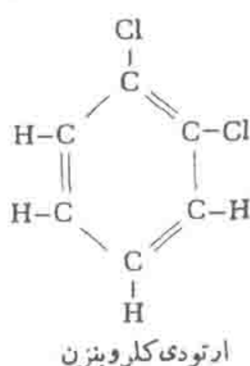


۱ــ بنیان C_6H_5 ـ بنیان فنیل (Phenyl) نامیده می‌شود .

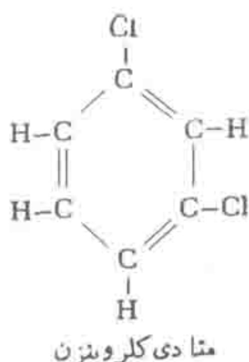
به‌طوری که ملاحظه می‌شود، برای منوکلروبنزن یک ایزومر بیشتر نمی‌توان نوشت. عملاً نیز فقط یک منوکلروبنزن شناخته شده است . دراثر ادامه این عمل، یک اتم کلر دیگر جانشین یک اتم ئیدروژن می‌شود و دی‌کلروبنزن $C_6H_4Cl_2$ به دست می‌آید. بادرنظر گرفتن فرمول گستردهٔ پیشنهادی ککوله می‌توان گسترده‌های زیر را برای دی‌کلروبنزن پیشنهادکرد :



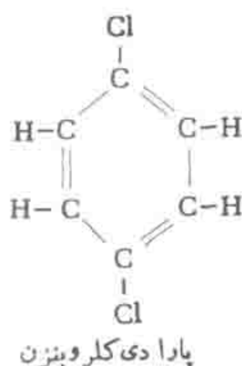
فرمولهای گسترده فوق وجود چهار ایزومر را پیش‌بینی می‌کند درصورتی که عملاً برای دی‌کلروبنزن سه ایزومر بیشتر وجود ندارد و ایزومرهای نشان داده شده با شماره‌های ۱ و ۴ درکلیه خواص مشابه یکدیگرند و فقط در روی کاغذ فرمول آنها با یکدیگر تفاوت دارد . برای نام‌گذاری این سه ایزومر می‌توان کربنها را شماره‌گذاری کرد و با استفاده از شماره‌های کربن، مشتقات دواستخلافی بنزن را نام‌گذاری کرد. ولی معمولاً این مشتقات را به‌صورت زیر نام‌گذاری می‌کنند. اگر دواستخلاف انجام‌شده روی دو کربن مجاورباشد، قبل‌ازنام ترکیب کلمه ارتو (ortho) و اگر یک کربن بین آنهافاصله باشدکلمهٔ متا (meta) واگردرمقابل‌یکدیگر باشند کلمهٔ پارا (para) به‌کارمی‌برند. بنابراین ایزومرهای دی‌کلروبنزن به‌این صورت نام‌گذاری می‌شوند :



ارتو دی‌کلروبنزن

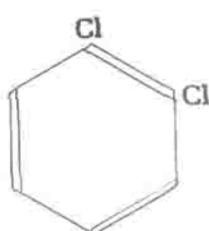


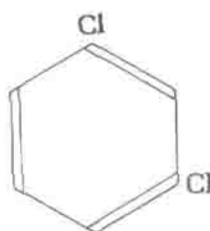
متا دی‌کلروبنزن

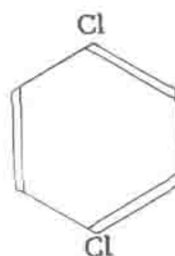


پارا دی‌کلروبنزن

فرمولهای بالا را برای سادگی به‌صورت زیر نیز نشان می‌دهند :

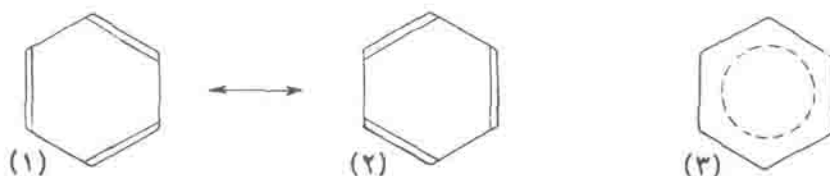






دانشمندان برای توجیه علت یکسان بودن فرمولهای ۱ و ۴ (یعنی ارتو دی‌کلروبنزن) چنین تصور کرده‌اند که فرمول گسترده بنزن، حالتی بین فرمولهای ۱ و ۲ (شکلهای صفحهٔ بعد) است و درهیچ لحظه‌ای نمی‌توان حالت پایداری برای بنزن درنظر گرفت که با یکی از شکلهای ۱ و ۲ مطابقت داشته باشد. به‌طور کلی هرگاه برای یك ترکیب بتوان چند فرمول مختلف روی کاغذ آورد که باقواعد فرمول‌نویسی مطابقت داشته باشد ولی هیچکدام از فرمولها به‌تنهایی باخواص واقعی ماده مطابقت نکند، دانشمندان نوعی فرمول را درنظر می‌گیرند که دربردارندهٔ ویژگیهای همهٔ فرمولهای ممکن باشد. مثلاً درمورد بنزن فرمول ۳ را به‌فرمولهای ۱ و ۲ ترجیح می‌دهند. حالتهای فرمولی ممکن

را اصطلاحاً شکلهای رزنانس (Resonance Forms) می‌نامند .

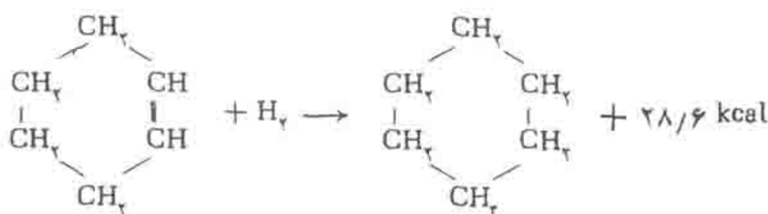


به‌چنین فرمولی اصطلاحاً «هیبرید رزنانس» اطلاق می‌شود. دراین گونه موارد، سطح انرژی هیبرید رزنانس از هریك از دوحالت دیگر پائینتر و درنتیجه مولکول پایدارتر است. به‌کاربردن علامت ⟷ بین این دوفرمول به‌خاطر آن است که با حالت تعادل که درآن هر دوترکیب درآن واحد وجود دارند اشتباه نشود .

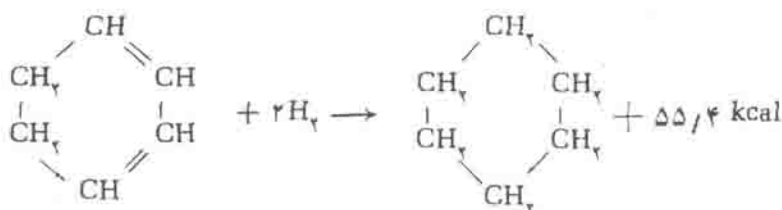
هر گاه فرض بالا در مورد وجود هیبرید رزنانسی که دارای سطح انرژی پائین‌تری است صحیح باشد، انتظارمی‌رودکه سطح انرژی بنزن ازترکیبی که دارای سه‌پیوند دوگانه است پائینتر باشد . برای امتحان این پیش‌بینی ، ئیدروژناسیون چند ماده دارای پیوند دوگانه راکه ساختمان حلقوی دارند بررسی می کنیم :

بررسی واکنش ئیدروژناسیون بنزن از دیدگاه انرژی

واکنش افزایشی ئیدروژن با ئیدروکربنهای سیرنشده انرژی‌زاست. مثلاً از واکنش افزایشی یك مول‌ئیدروژن با یك مول‌سیکلوهگزن (C_6H_{10}) معادل ۲۸/۶ کیلوکالری گرماتولید می‌شود:

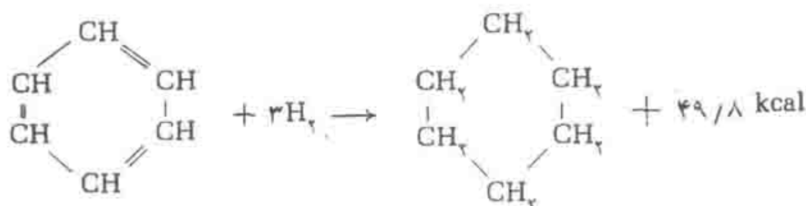


پیش‌بینی می‌شودکه واکنش افزایشی ۳،۱ ـ سیکلوهگزا دی ان دوبرابر واکنش بالا یعنی درحدود (۵۷/۲ = ۲۸/۶ × ۲) کیلوکالری انرژی تولیدکند .

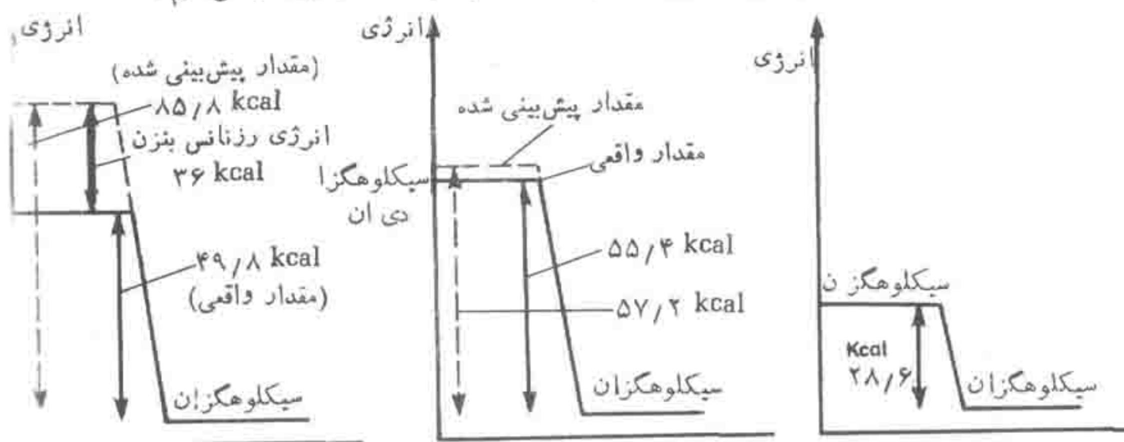


آزمایش صحت پیش‌بینی قبلی را تا اندازه‌ای تأیید می‌کند ومقدار انرژی آزاد شده فقط در حدود ۱/۸ کیلوکالری ازمقدار پیش‌بینی شده کمتر است .

درمورد بنزن که درمولکول آن مطابق‌فرمول پیشنهادی ککوله سه پیوند دوگانه وجود دارد انتظارمی‌رودکه مقدار انرژی آزاد شده درحدود ۳ برابرسیکلوهگزن یعنی ۸۵/۸ = ۲۸/۶ × ۳ کیلوکالری‌باشد. درصورتی که آزمایش وضع غیرمنتظره‌ای رانشان‌می‌دهد وگرمای حاصل تا ۴۹/۸ کیلوکالری برمول پایین می‌آید :

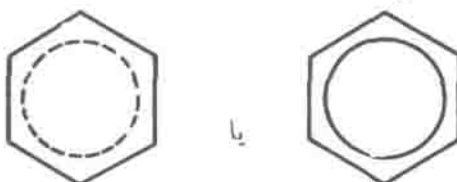


برای مقایسه بهتر نمودار تغییرات انرژی درسه مورد بالا را در زیر نشان می‌دهیم :



تفاوت انرژی‌آزاد شده بامقدارپیش‌بینی‌شده واقعاً شگفت‌آور است، ۳۶ = ۴۹/۸ − ۸۵/۸ کیلوکالری ، چرا این تفاوت وجود دارد ؟

می‌دانیدکه انرژی‌تولید شده دریك واکنش شیمیایی رامی‌توان تفاوت میان انرژی مواد اولیه و انرژی مواد حاصل دانست. چون انرژی تولید شده ازمقدار پیش‌بینی شده کمترمی‌باشد، پس‌باید قبول کردکه سطح انرژی بنزن به‌اندازه ۳۶ کیلوکالری از مقدار مورد انتظار پائین‌تر بوده است . این مقدار انرژی را اصطلاحاً انرژی رزنانس بنزن[1] می‌نامند. به همین علت‌فرمول بنزن راگاهی به‌یکی ازصورتهای زیر نشان می‌دهند .



۱ـ Resonance Energy

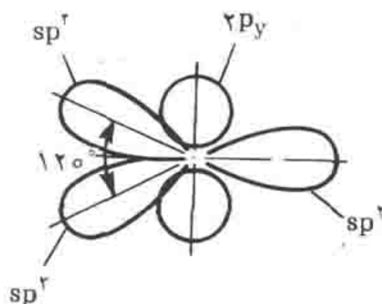
ولی از آنجا که فرمول پیشنهادی ککوله بهتر و آسانتر می‌تواند برای نوشتن معادله واکنشهای شیمیایی مورد استفاده قرار گیرد، هنوز دربرخی موارد از آن استفاده می کنند. دراین‌موارد معمولاً همان حلقهٔ شش گوشه را بدون رعایت محل پیوندهای دوگانه وفقط بارعایت‌این‌نکته که باید اتصالها یك درمیان قرار گرفته باشند می‌نویسند :



باید توجه داشت که درهر گوشه حلقه یك کربن و یك ئیدروژن وجود دارد که برای‌سادگی از نوشتن آنها خودداری شده است .

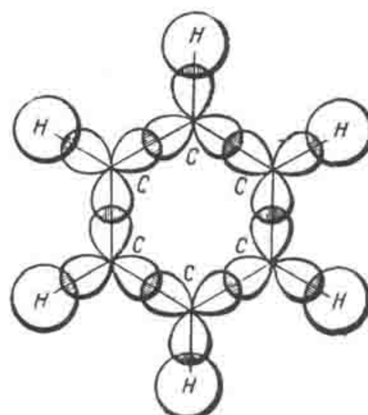
ساختمان الکترونی بنزن

در فرمولهای ککوله بنزن ملاحظه کردیم که هر اتم کربن ، مانند اتمهای کربن در اتیلن ، با سه اتم دیگر پیوند دارد . بنابراین می‌توان هیبریداسیون sp^2 را برای اتمهای کربن بنزن درنظر گرفت . به‌یاد دارید که در هیبریداسیون sp^2 ، یك اربیتال $2s$ بـا دو اربیتال از اربیتالهای $2p$ مثلاً $2p_x$ و $2p_z$ هیبرید می‌شود ودرنتیجه سه اربیتال هیبرید sp^2 به وجود می‌آید . مطابق‌شکل،



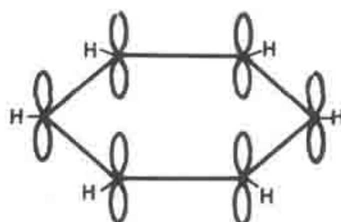
محورهای سه اربیتال هیبرید sp^2 برروی یك سطح قراردارد و بین‌آنها زاویه ۱۲۰ درجه برقرار است. محور اربیتال $2p_y$ که دست‌نخورده باقی مانده است، برسطحی که سه اربیتال هیبرید sp^2 را دربرمی‌گیرد عمود است .

حال اگرشش اتم با این‌نوع هیبریداسیون‌درنظربگیریم، ازهمپوشانی اربیتالهای هیبرید sp^2 بین اتمهای کربن ، شش پیوند سیگما(σ)به‌وجود می‌آید ، بطوریکه ازآنهـا یك حلقه شش گوش تشکیل می‌شود .

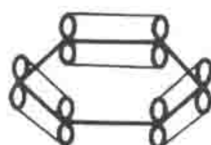


پوشش متقابل اربیتالهای هیبرید sp^2 و تشکیل شش پیوند سیگما(σ) بین اتمهای کربن .
اربیتالهای $2p_y$ نشان داده نشده است .

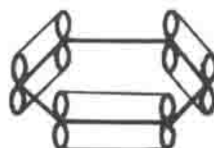
دراین‌حالت برای‌هر اتم کربن یك اربیتال هیبرید sp^2 درکنار حلقه و یك‌اربیتال $2p_y$ عمود برسفحه‌ای‌که حلقه را دربرمی گیرد، باقی می‌ماند . از همپوشانی اربیتالهای sp^2 با اربیتالهای s مربوط به ئیدروژن ، شش پیوند سیگما بین اتمهای کربن وئیدروژن تشکیل می‌شود . دراین‌حالت کلیه اتمهای کربن و ئیدروژن برروی یك سطح قرارمی گیرند و درنتیجه محور اربیتالهای $2p_y$ باقی‌مانده مطابق شکل با یکدیگر موازی خواهند بود . اگر اربیتالهای $2p_y$ دو به دو یکدیگر



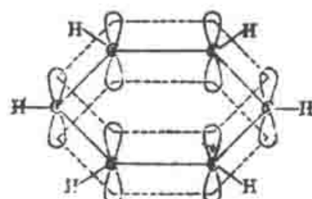
را از پهلو بپوشانند و سه پیوند π تشکیل دهند، فرمولهای ککوله بنزن نتیجه می گردند (شکلهای ۱ و ۲). ولی واقعیت این است‌که یك‌اربیتال $2p_y$ معین می‌تواند با اربیتالهای $2p_y$ مربوط به اتمهای کربن سمت راست و چپ خود همپوشانی حاصل نماید و بدین ترتیب پیوندهای π مطابق شکل (۳) دربالا و پایین سطح حلقه یك ابر الکترونی پیوسته ومشترك تشکیل می‌دهندکه برخلاف



(۱)

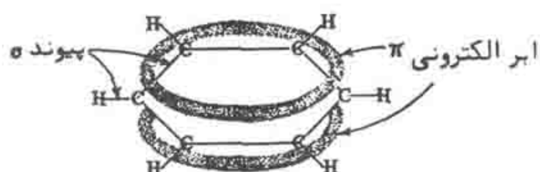


(۲)



(۳)

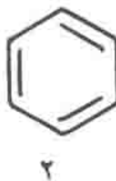
ابر الکترونی درمولکول اتیلن ، به دو اتم کربن به‌خصوص تعلق ندارد، بلکه هرشش اتم کربن‌حلقه بنزنی درآن سهیم هستند. بنابراین الکترونهای پیوندهای دوگانه درمولکول بنزن جای مشخص و معینی را اشغال نمی‌کنند ، بلکه مطابق شکل ، در بالا و پایین سطح حلقه بنزن به‌طور یکنواخت



گسترده شده‌اند. این‌فرمول ساختمانی بنزن تاکنون‌توانسته است کلیه خواص بنزن را توجیه کند. باوجود این ، همانطورکه قبلا نیز اشاره‌کردیم ، درموقع فرمول نویسی بیشتر ازفرمولهای‌ککوله (۱ و ۲) و یا ازفرمول ۳ و به‌خصوص از فرمولهای خلاصه شده زیر استفاده می‌شود .



۱



۲



۳

درمباحث بعدی این‌کتاب برای نمایش بنزن بیشتر ازفرمول ۳ استفاده خواهیم‌کرد .

درهرصورت از هرنوع فرمولی‌که برای نمـایش مولکول بنزن استفاده شود ، باید همیشه به‌خاطر داشت‌که بنزن مولکولی مسطح است ، یعنی کلیه اتمهای‌کربن و ئیدروژن برروی یك سطح قرار گرفته‌اند هم‌چنین‌کلیه پیوندهای‌کربن ـ کربن یکسانند و ئیدروژنها موقعیت مشابهی را اشغال کرده‌اند وبالاخره زوایای $C\overset{C}{\diagup\diagdown}C$ و $C\overset{C}{\diagup\diagdown}H$ همگی برابر ۱۲۰ درجه می‌باشند .

بررسی واکنشهای جانشینی بنزن

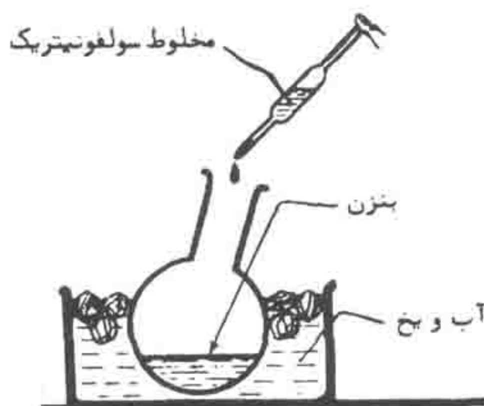
یکی ازتفاوتهای اساسی میان بنزن و ئیدروکربنهای سیرنشده‌ای چون اتیلن دراین است که بنزن با این‌که یك ئیدروکربن سیرنشده است ، تمایل زیادی برای شرکت در واکنشهای افزایشی ازخود نشان نمی‌دهد. مثلا بنزن برخلاف اتیلن توانایی بی‌رنگ‌کردن آب برم را درتاریکی‌ندارد. ئیدروژناسیون بنزن نیز مشکل است . علت را دراین مـوارد می‌توان به پایداری بیشتر حلقه بنزن مربوط دانست. به‌طورکلی‌می‌توان گفت‌که واکنشهای افزایشی دربنزن به سختی صورت می‌گیرند برعکس، بنزن برای شرکت در واکنشهای جانشینی تمایل فراوان دارد. در زیر ضمن انجام دادن یك آزمایش چند واکنش جانشینی برروی حلقه بنزن را بررسی می‌کنیم .

آزمایش : تهیه نیترو بنزن[1]

ابزار و مواد مورد نیاز، بالون 100^{CC} ، استوانه مدرج ، بنزن ، اسید سولفوریك غلیظ و اسید نیتریك غلیظ .

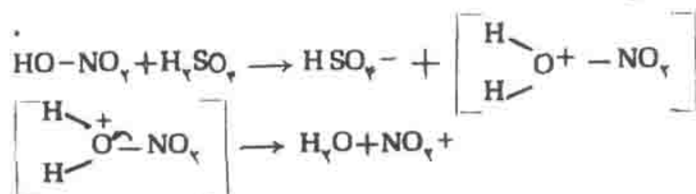
در حدود 5CC اسید سولفوریك غلیظ را با احتیاط در بالون بریزید و آنرا در آب یخ سرد کنید. ضمن تکان‌دادن ظرف درحال سرد شدن به‌تدریج 5CC اسیدنیتریك غلیظ به آن بیفزایید . سرد کردن مخلوط را تارسیدن به دمای اطاق ادامه دهید .

درحدود 3CC بنزن را دریك بالن بریزید وقطره قطره از مخلوط دو اسید به آن اضافه کنید ومرتباً ظرف را تکان دهید و گاه‌گاهی آنرا سرد کنید. آیا بوی خاصی به مشام شما می‌رسد؟ این‌بو یادآور چه‌نوع ماده‌ای برای شماست؟ ماده حاصل چه رنگی دارد ؟



تمرین۔ باتوجه به نامحلول بودن بنزن ونیتروبنزن درآب، چه‌روشی برای‌تفکیك این‌دوماده از یکدیگر و ازباقیمانده اسیدها پیشنهاد می‌کنید (وزن‌حجمی بنزن ۰/۸۸ و نیتروبنزن ۱/۲ گرم برسانتیمترمکعب است) .

بررسی نیتراسیون بنزن ـ نیتراسیون بنزن یعنی جانشین‌کردن یکی از ئیدرژنهای حلقه بنزن به وسیله یك گروه NO_2 (که آنرا گروه نیترو می‌نامیم) ، به کمك اسیدنیتریك غلیظ درحضور اسیدسولفوریك غلیظ. درابتدا، اسید سولفوریك غلیظ، اسیدنیتریك را به‌یك جزء بسیارفعال موسوم به یون نیترونیم NO_2^+ تبدیل می‌کند .



$$HO-NO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow HSO_4^- + \left[\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \!\!>\! O^+ - NO_2 \right]$$

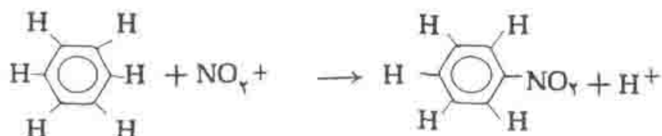
$$\left[\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \!\!>\! O^+ - NO_2 \right] \longrightarrow H_2O + NO_2^+$$

---

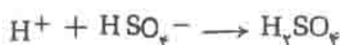
۱ ـ بخارات نیتروبنزن نسبتاً سمی است با احتیاط عمل نمائید .

یون نیترونیم NO_2^+ که حامل یك بار مثبت است، به علت کمبود الکترون وتمایل به‌جذب الکترون، الکتروفیل (الکترون دوست) خوانده می‌شود .

هنگام ریختن مخلوط دواسید برروی بنزن، یون نیترونیم به حلقه بنزنی حمله می‌کند وجای یك ئیدروژن را می‌گیرد .



یون H^+ می‌تواند به وسیله HSO_4^- حاصل از واکنش فوق جذب شود و اسید سولفوریك پدید آورد .



$$H^+ + HSO_4^- \longrightarrow H_2SO_4$$

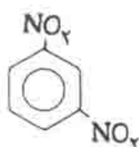
واکنش نیتراسیون بنزن به‌طورکلی یك واکنش جانشینی به‌شمارمی‌رود، زیرا گروه NO_2^+ جای یك ئیدروژن راگرفته است و چون گروه NO_2^+ بنـا به تعریف یك گروه الکتروفیل است ، این‌نوع واکنش‌ها را واکنش‌های جانشینی الکتروفیلی می‌نامند .

ترکیبی که از این واکنش به دست می‌آید، منونیتروبنزن نامیده می‌شود که بویی شبیه به‌بوی بادام تلخ دارد و برای معطر کردن صابونهای ارزان‌قیمت مورد استفاده قرارمی‌گیرد .

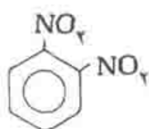
هرگاه درصدد باشیم عمل جانشین کردن گروه نیترو را به جای ئیدروژن درحلقه بنزن ادامه دهیم و به‌جای یکی دیگر ازئیدروژنهای حلقه بنزن، یك گروه نیترو بنشانیم، دی نیترو بنزن به‌دست می‌آید که مانند دی‌کلروبنزن دارای سه ایزومر به‌صورت زیر است .



پارا دی نیتروبنزن
(۱،۴- دی‌نیترو بنزن)



متا دی نیترو بنزن
(۱،۳- دی‌نیترو بنزن)



ارتو دی نیتروبنزن
(۱،۲- دی‌نیتروبنزن)

عملا از نیتراسیون منونیتروبنزن، بیشتر متا دی‌نیتروبنزن تشکیل می‌شود ومقدار ایزومرهای ارتو و پارا دی‌نیتروبنزن بسیار ناچیز است (عملا درحدود ۹۵ درصد محصول ایزومرمتاست) .

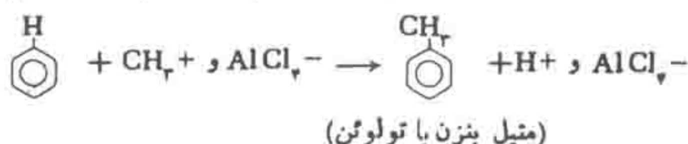
در گروه NO_2- چون الکترونگاتیوی اکسیژن ازنیتروژن بیشتر است، اکسیژن الکترونهای مشترك بین خود ونیتروژن را به سمت خود می‌کشد و درنتیجه‌نیتروژن نیزمی‌تواند الکترونهای گروههای دیگر راکه به آن متصل هستند به‌طرف خود جذب کند. به‌همین‌علت گروه‌نیترو را یك گروه‌الکترون

گیرنده (یا الکتروفیل) بشمارمی‌آورند. آزمایشهای مشابه نشان‌می‌دهدکه کلیه گروههای الکترون گیرنده مانند گروه نیترو عمل کرده و وقتی برروی حلقه بنزنی قرارگیرند، گروه بعدی را بیشتر به محلهای متا هدایت می‌نمایند و بدین‌جهت این گروهها را هدایت‌کننده متا می‌نامند.

الکیلاسیون بنزن

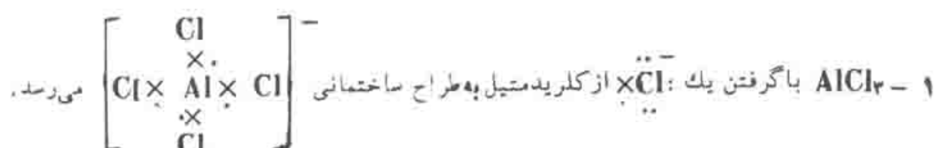
چنانچه کلرید متیل را در مجاورت کلرید آلومینیم بر بنزن اثردهند، ئیدروکربنی موسوم به متیل بنزن (یاتولوئن) بدست می‌آید. این واکنش‌راواکنش الکیلاسیون (Alkylation) می‌نامند زیرا گروه متیل که یك گروه الکیل است، جانشین یکی ازئیدروژنهای‌حلقه‌بنزنمی‌شود. این واکنش نیز ازجمله واکنشهای جانشینی الکتروفیلی برروی حلقه بنزن به شمار می‌رود (دراین مورد نقش الکتروفیل را کاتیون متیل CH_3^+ به عهده دارد)[1]





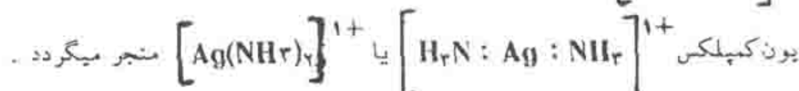
(متیل بنزن یا تولوئن)

---

۱ ـ $AlCl_3$ باگرفتن یك $:\ddot{Cl}\times^-$ ازکلریدمتیل به‌طراح ساختمانی  می‌رسد.

یون CH_3^+ نیز در واکنش با بنزن شرکت می‌کند.

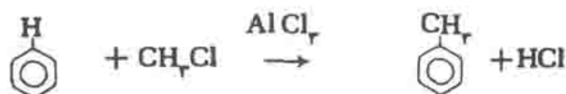
یون $AlCl_4^-$ را یون‌کمپلکس Complex ion می‌نامند.

یونهای کمپلکس در ترکیبات عناصر واسطه بیشتر دیده می‌شوند. برای مثال از ریختن آب آمونیاك بر محلول کات‌کبود نیز یون کمپلکس  یا $\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}$ پدید می‌آید. ریختن‌آب آمونیاك بر محلول نیترات نقره نیز بـه تشکیل یون‌کمپلکس  منجر میگردد.

تعداد یونها یا مولکولهایی راکه در اطراف یك یون یا اتم مرکزی قرار مـی‌گیرند، عدد کوئوردیناسیون Coordination Namber آن یون یا اتم می‌نامند در مثالهای فوق عدد کوئوردیناسیون آلومینیم، مس ونقره به ترتیب ۴، ۴ و ۲ می‌باشد.



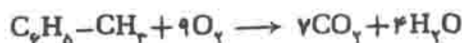
$$H^{+} \text{ و } AlCl_4^{-} \longrightarrow AlCl_3 + HCl$$



$$C_6H_6 + CH_3Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_3 + HCl$$

۱۲- ئیدروکربنهای همخانواده بنزن

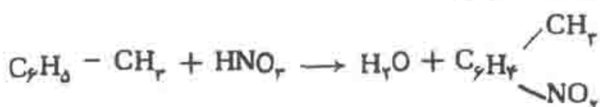
دربالا با یکی ازئیدروکربنهای همخانواده بنزن به نام تولوئن آشنا شدید. تولوئن ازنظر بسیاری ازخواص شبیه بنزن است. ازجمله این ماده مانند بنزن وسایر ئیدروکربنها میسوزد و از سوختن آن دیاکسیدکربن وآب بهدست میآید.



$$C_6H_5-CH_3 + 9O_2 \longrightarrow 7CO_2 + 4H_2O$$

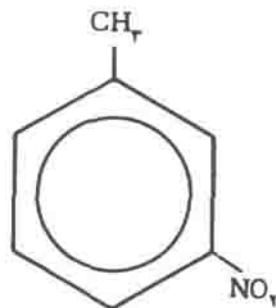
ازسوی دیگر، واکنش افزایشی آن با ئیدروژن وکلر مانند بنزن به سختی صورت میگیرد. تولوئن همچنین مانند بنزن در واکنشهای جانشینی شرکت میکند. برای مثال نیتراسیون وکلراسیون آن را بررسی میکنیم:

نیتراسیون تولوئن: هرگاه اسید نیتریك را درمجاورت اسید سولفوریك برتولوئن اثردهیم نخستین محصولی که بهدست میآید منونیترو تولوئن است.

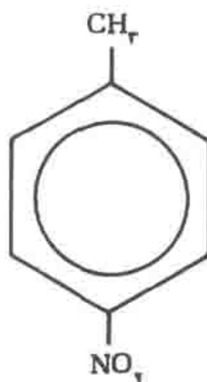


$$C_6H_5-CH_3 + HNO_3 \longrightarrow H_2O + C_6H_4\begin{matrix} CH_3 \\ NO_2 \end{matrix}$$

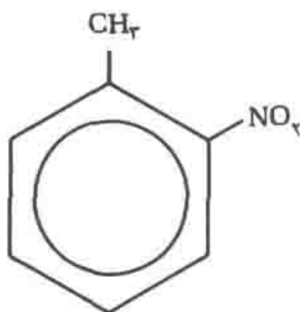
منونیترو تولوئن دارای سه ایزومر با فرمولهای گسترده ونامهای زیر است:



متانیتروتولوئن



پارا نیتروتولوئن



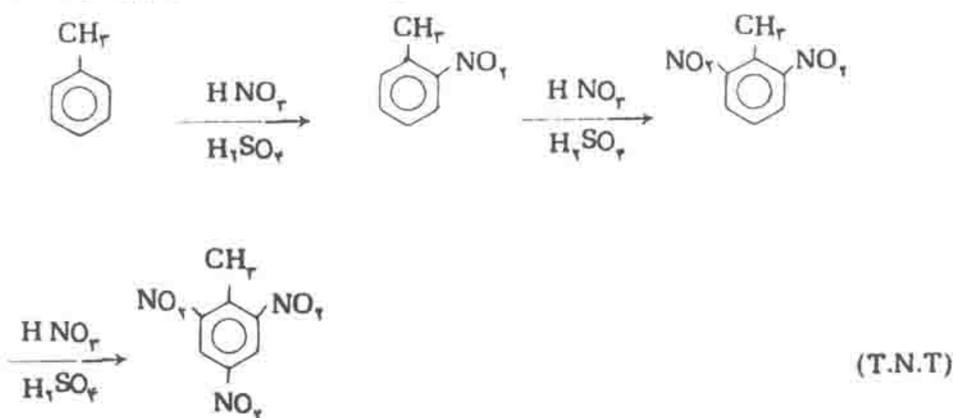
ارتونیتروتولوئن

بهیاد دارید که اگر نخستین استخلاف یك گروه الکترون گیرنده (مانند NO_2-) باشد، استخلافهای بعدی بیشتر درموقعیتهای متا انجام میگیرد. درمورد نیتراسیون تولوئن درعمل مشاهده میشود که

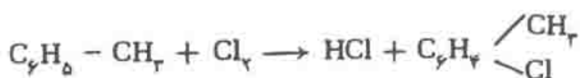
بیشتر ایزومرهای ارتو و پارا تولید می‌شود ومقدار ایزومر متا بسیارکم است . پس می‌توان نتیجه گرفت که گروه متیل که یك گروه الکترون دهنده است ، بـرخلاف گروههـای الکترون گیرنده ، هدایت کننده ارتو و پارا می‌باشد .

آزمایش نشان می‌دهد که ۶۲ درصد محصول ، ایزومر ارتو ، ۳۳ درصد آن ایزومر پارا و ۵ درصد نیز ایزومر متا می‌باشد. زیادتر بودن مقدار درصد ایزومر ارتو را می‌توان چنین توجیه کرد که درحلقه بنزنی موجود در مولکول تولوئن ، در مقابل یك موقعیت پارا نسبت به CH_3- ، دوموقعیت ارتو وجود دارد . بنابراین احتمال جانشینی درموقعیت ارتو باید دوبرابر احتمال آن در موقعیت پاراباشد. چنانکه ملاحظه می‌شود، آزمایش نیز تا اندازه زیادی این‌موضوع را تأیید می کند.

آخـرین محصولی که از نیتـراسیون تولوئن بـه‌دست می‌آیـد ، تـری نیترو تولوئـن Tri Nitro Toluene است که معمولا آن را T.N.T می‌نامند و از مواد منفجره بسیارقوی‌است.



اثرکلر بر تولوئن :کلر نیز می‌تواند با تولوئن واکنش جانشینی انجام دهد . هرگاه گازکلر را درتاریکی بر تولوئن مایع که به‌آن مقداری‌کلریدآلومینیم به عنوان‌کاتالیزور اضافه شده‌است، وارد کنیم ، یك اتم‌کلر به‌جای یکی ازئیدروژنهای حلقه می‌نشیند. (درچه موقعیتی ؟)



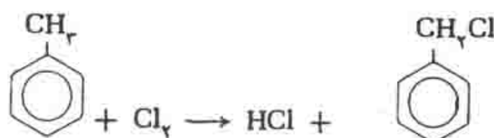
$$C_6H_5 - CH_3 + Cl_2 \longrightarrow HCl + C_6H_4 \begin{matrix} / CH_3 \\ \backslash Cl \end{matrix}$$

تمرین ـ فرمول گسترده ونام ایزومرهای منوکلرو تولوئن را بنویسید و با ذکرعلت توضیح دهید که ازکدام ایزومر بیشتر وازکدام ایزومرکمتر ازهمه تولید می‌شود .

بدیهی است که ادامه عمل‌کلراسیون در پایان به‌تولید تری‌کلرو تولوئن منجرمی‌شود. چرا؟

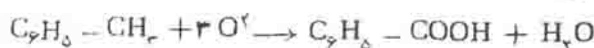
تمرین ـ معادله شیمیایی واکنش‌تولید تری‌کلرو تولوئن را بابه‌کاربردن‌فرمول گسترده مواد بنویسید .

اگر گاز کلر را در روشنایی از داخل تولوئن جوشان عبور دهیم، کلر جانشین ئیدروژن گروه متیل می‌شود .



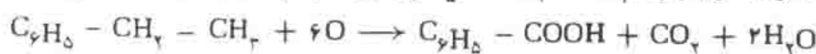
ماده حاصل کلرید بنزیل[1] نامیده می‌شود. بدیهی است که این واکنش مانند واکنش کلراسیون متان یك واکنش رادیکالی است و مانند آن نیز می‌تواند تا جانشین شدن تمام اتمهای ئیدروژن موجود در گروه متیل ادامه پیدا کند .

اکسیداسیون تولوئن ـ شاخه‌های فرعی موجود برروی حلقه بنزنی تحت تأثیر اکسید کننده مناسب، اکسید شده و به عامل اسیدی تبدیل می‌شوند . محلول پرمنگنات پتاسیم تولوئن را اکسید کرده ، ترکیبی به نام اسید بنزوئیك پدید می‌آورد .



$$C_6H_5 - CH_3 + 3O^{2} \longrightarrow C_6H_5 - COOH + H_2O$$

از اکسید کردن اتیل بنزن $C_6H_5 - CH_2 - CH_3$ نیز اسید بنزوئیك بدست می‌آید .



$$C_6H_5 - CH_2 - CH_3 + 6O \longrightarrow C_6H_5 - COOH + CO_2 + 2H_2O$$

ئیدروکربنهای معطر یا آروماتیك (Aromatic Hydro carbons)

قبلا ضمن بررسی ساختمان مولکولی بنزن به این نتیجه رسیدیم که الکترونهای پیوندهای پی (π) به اتمهای بخصوصی تعلق ندارند ، بلکه به صورت دوپاره ابر الکترونی در بالا و پایین سطح حلقهٔ بنزن گسترده شده‌اند کلیهٔ ترکیباتی را که مانند بنزن ساختمان حلقوی داشته باشند و ابرالکترونی π در آنها «غیرمستقر» می‌باشد، معطر یا آروماتیك می‌نامند .

ترکیبات آروماتیك در ویژگیهای زیر مشترك هستند :

۱ـ همگی ساختمانی مسطح دارند .

۲ـ باوجود آنکه این ترکیبات سیرنشده هستند، برای شرکت در واکنش‌های افزایشی تمایل زیادی ازخود نشان نمی‌دهند .

۳ـ این ترکیبات بیشتر در واکنش‌های جانشینی الکتروفیلی شرکت می‌کنند .

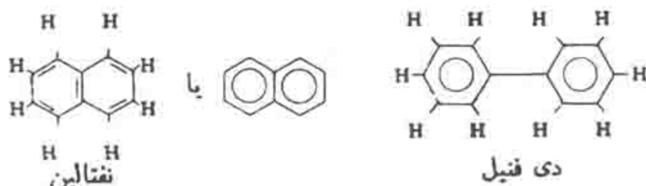
---

۱ ـ بنیان ـ $C_6H_5-CH_2$ را بنزیل (**Benzil**) می‌نامند .

۲ ـ در اینجا علامت O نشانه اکسیژنی است که به وسیله محلول اکسیدکننده در اختیار ماده اکسید شونده قرارمی‌گیرد .

مشتقات بنزن را نخستین‌بار ازترکیباتی به‌دست‌آوردند که بویی مطبوع داشتند . به‌این‌جهت نام معطر به‌این ترکیبات داده شده است[1]. امروزه آنها را ازمنابع گوناگون تهیه می‌کنند .

درساختمان بسیاری از ترکیبات آروماتیك بیش از یك حلقه بنزنی شرکت دارد . اتصال حلقه‌های بنزنی دراین‌ترکیبات طوری‌است‌که مانندآنچه در دی‌فنیل دیده می‌شود، هریك ازحلقه‌ها خصوصیات فردی خود را حفظ می‌کنند و یا آنکه حداقل در ۲ اتم کربن مشترك می‌باشند (مانند نفتالین)



نفتالین　　　　دی فنیل

پرسش و تمرین

۱- فرمول‌های ساختمانی هفت‌الکان اول راکه دارای زنجیرنرمال باشند بنویسید. همچنین فرمول‌های ساختمانی گروههای زیر را رسم‌کنید : متیل ، اتیل ، پروپیل ، ایزوپروپیل .

۲- فرمول ترکیبات زیر را بنویسید :

الف: ۲- متیل - ۳- اتیل‌هگزان　　　ب- ۲،۳،۴- تری متیل هپتان .

۳- نام ترکیبات زیر را به روش ایوپاك بنویسید :

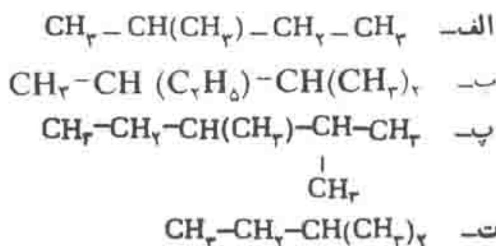
الف- $(CH_3)_2CH-CH(C_2H_5)-CH_2-CH_4-CH_2-CH_3$

ب- $CH_3-CH_2-C(CH_3)_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$

پ- $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

۴- چرا واکنش هالوژناسیون یك الکان را یك واکنش زنجیری می‌نامند ؟

۵- فرمولهای زیررا به‌روش ایوپاك نامگذاری کرده وآنهائی راکه تکراری هستند مشخص نمایید .



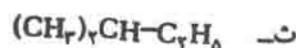
الف- $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

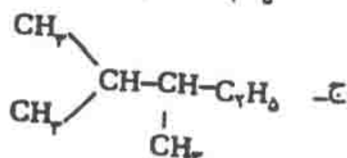
ب- $CH_3-CH(C_2H_5)-CH(CH_3)_2$

پ- $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$

ت- $CH_3-CH_2-CH(CH_3)_2$

۱- باید توجه داشت‌که برخی مواد بسیار بدبو نیز وجود دارندکه به علت وجود حلقه بنزنی درساختمان‌آنها ، بازهم ازنظر شیمیایی جزو ترکیبات معطر به شمار می‌روند .

ث ـ 

ج ـ 

۶ـ هریك ازمفاهیم زیر را تعریف کنید:

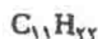
الف ـ ئیدروکربن ب ـ اولفین پ ـ هومولوگ ت ـ فرمول تجربی

ث ـ فرمول مولکولی ج ـ فرمول ساختمانی ج ـ ایزومری

۷ـ فرمول ساختمانی ترکیبات زیر را رسم کنید:

(الف) ۱ـ بوتن (ب) ۱،۳ـ پنتادی‌ان (پ) ۲ کلرو ـ ۳ ـ متیل ـ ۱ـ بوتن .

۸ـ ازواکنش کلر با اتان در مقابل اشعۀ فرابنفش اندکی بوتان نیز ممکن‌است تولید شود. چگونگی عمل را توضیح دهید.

۹ـ ترکیبات‌زیر به‌کدام گروه ازئیدروکربن‌ها تعلق دارند؟ الف) C_5H_8 ب) C_6H_{12} ت) 

۱۰ ـ جرم مولکولی یك ئیدروکربن سیر شده زنجیری ۵۸ است . فرمول مولکولی این ئیدروکربن چیست؟ چند فرمول ساختمانی برای‌آن می‌توان نوشت؟ نام شیمیایی هریك را به‌روش نام‌گذاری ایوپاك بنویسید .

۱۱ـ تجزیه‌کمی یك ئیدروکربن از راه سوزاندن آن ، نتایج زیر را داده است :

وزن نمونه	۰/۳۲ گرم
وزن CO_2	۰/۸۸ گرم
وزن آب	۰/۷۲ گرم

فرمول تجربی این ئیدروکربن را تعیین کنید .

۱۲ـ ۱۶۸ میلی گرم از یك ترکیب ناشناخته را درحضور اکسیژن کافی می‌سوزانیم . ۵۲۸ میلی‌گرم CO_2 و ۲۱۶ میلی‌گرم H_2O تشکیل می‌شود. اگرجرم مولکولی این ترکیب ۵۶ باشد، فرمول مولکولی این ترکیب چیست ؟

۱۳ـ ترکیب درصد عناصر را در الف) C_2H_6O ب) C_2H_3OCl محاسبه کنید .

۱۴ـ آیا انتظار دارید وقتی ترکیب آلی C_3H_7Cl را با محلول آبی نیترات نقره مجاور سازند ، بلافاصله رسوب کلرید نقره تشکیل شود ؟ چرا ؟

۱۵ـ برای تعیین‌کردن فرمول تجربی ، فرمول مولکولی وفرمول ساختمانی یك‌ترکیب چه اطلاعاتی لازم دارید ؟

۱۶ـ فرمول‌های ساختمانی ایزومرهای سیس وترانس را برای ۲ـ پنتن نمایش دهید .

۱۷ــ یك مولكول گرم ۲ــ هگزن را در درجه حرارت معمولی بــا مقداری‌كافی برم عمل می‌كنند و ۱۰۰ گرم محصول به دست می‌آید . بازده واكنش چند درصد بوده است ؟

۱۸ــ حجم گاز اتیلن راكه از ۵۰ گرم اتانول درشرایط متعارفی به دست می‌آید ، محاسبه كنید، درصورتیكه بهره عمل ۰/۶۰ (۶۰ درصد) باشد .

۱۹ــ وقتی نمونه‌ای از یك‌ئیدروكربن را درتاریكی بامحلول برم در تتراكلریدكربن‌مجاور می‌سازند ، رنگ برم به سرعت ازبین می‌رود بی‌آنكه HBr آزاد شود. این آزمــایش چه چیز را ثابت می‌كند ؟

۲۰ــ از ۴۰ گرم كربیدكلسیم با درجه خلوص ۹۰ درصد، چند سانتی مترمكعب استیلن در شرایط متعارفی بەدست می‌آید ؟

۲۱ــ یك نمونه مایع، شفاف وبی‌رنگ در دست‌است.این‌نمونه می‌تواند، هگزان، ۱ــ هگزن و یا ۱ــ هگزین باشد. چگونه می‌توان با آزمایش ساده ، نمونه مورد نظر را شناسایی كرد ؟

۲۲ــ تركیب A به فرمول C_5H_8 با نیترات نقره آمونیــاكی رسوب می‌دهد. چه‌فرمول یا فرمولهایی می‌توان به‌آن نسبت داد ؟

۲۳ــ اگرازكربیدكلسیم شروع كنیم، نشان دهید چگونه می‌توان‌تركیبات زیر را تهیه كرد؟

الف‌ــ ۲،۱ــ دی برمواتیلن — ب‌ــ ۲،۱ــ دی‌برمواتان

پ‌ــ ۱،۱ــ دی برمواتان — ت‌ــ منوبرمواتیلن

ث‌ــ وینیل استیلن — ج‌ــ استیلید مس

چ‌ــ تترا برمواتان متقارن

۲۴ــ ایزومر ترانس در ئیدروكربن‌های اتیلنی از ایزومرسیس پــایدارتر است . چه علتی برای این مطلب درنظرمی گیرید ؟

۲۵ــ چه حجم‌ئیدروژن درشرایط متعارفی‌برای سیرشدن‌كامل ۰/۷ گرم ۱ــ پنتن لازم‌است؟

۲۶ــ ئیدروكربن‌های A و B دارای مشخصات زیر هستند

	چگالی بخار نسبت به‌هوا	٪C	٪H	نقطه ذوب	نقطه جوش
A	۱/۹۴	۸۵/۷	۱۴/۳	-۱۳۹°	۴°
B	۱/۹۴	۸۵/۷	۱۴/۳	-۱۰۶°	۱°

ئیدروكربن‌های A و B هر دو آب‌برم را به‌آسانی بی‌رنگ می‌كنند ومحصول عمل درهردومورد فرمول ساختمانی یكسانی دارد. فرمول ساختمانی ونام ئیدروكربن‌های A و B را مشخص كنید .

۲۷ـ واکنش افزایشی چیست؟ ازواکنش HCl باپروپن چه ماده‌ای بدست می‌آید؟ معادله واکنش و نام ماده حاصل را بنویسید .

۲۸ـ فرمول مولکولی یکی از هومولوگهای متان راکه ۲۸ اتم ئیدروژن دارد بنویسید .

۲۹ـ کدام ئیدروکربن است که‌از واکنش افزایشی‌آن با برم ، ۳،۲ـ دی برموبوتان تشکیل می‌شود ؛ درصورتی که بدانیم مولکول این ئیدروکربن قطبی است .

۳۰ـ فرمول تجربی یك ئیدروکربن CH_2 می‌باشد . چگالی بخار آن نسبت به ئیدروژن برابر ۲۸ است. اولاً ـ فرمول‌مولکولی‌آن رامشخص کنید. ثانیاً ـ فرمول‌ساختمانی کلیه‌ایزومرهای زنجیری وحلقوی آن را بنویسید .

ثالثاً ـ کدام یك از این ایزومرهای ساختمانی دارای ایزومرهندسی می‌باشد ؛ نام وفرمول گسترده این ایزومرها را مشخص کنید .

۳۱ـ ۰/۲۱ گرم از یك‌ئیدروکربن اتیلنی با ۰/۸ گرم برم سیرمی‌شود. فرمول مولکولی آن را معین کنید .

۳۲ـ به مخلوط ۲ لیتر اتان و استیلن ، ۲ لیتر ئیدروژن افزودیم و مخلوط گازی جدید را از روی‌کاتالیزور نیکل عبور دادیم. کلیه واکنش‌های ممکن انجام‌گرفت و حجم مخلوط درپایان به ۳/۲ لیتر رسید. درصد حجمی اتان و استیلن را درمخلوط اولیه حساب‌کنید .

۳۳ـ سه مایع بنزن، هگزان وهگزن موجود است. چگونه می‌توان‌آنها را بەطریق‌شیمیایی ازیکدیگر تشخیص داد ؛

۳۴ـ براثر تری مریزاسیون پروپین ، یکی از هومولوگهای بنزن بەدست می‌آید . معادله واکنش را بنویسید ونام ترکیب حاصل را ذکر کنید .

۳۵ـ ئیدروکربنی به فرمول C_7H_8 دراختیار داریم‌که رنگ آب برم در تاریکی را تغییر نمی‌دهد اما درترکیب‌اضافی بائیدروژن به متیل سیکلوهگزان وبراثر اکسید شدن به اسید بنزوئیك تبدیل می‌شود . فرمول ساختمانی این ئیدروکربن را مشخص کنید .

۳۶ـ درصورتیکه بدانید که برای دی‌کلروبنزن سه ایزومر وجود داردکه فرمول تجربی‌آنها C_3H_2Cl است ، اولاً ـ فرمول مولکولی دی‌کلروبنزن را تعیین کنید .

ثانیاً ـ فرمولهای ساختمانی ونام ایزومرهای این‌ماده را بنویسید .

ترکیبات آلی اکسیژن‌دار و نیتروژن‌دار

دانستیم که تعداد مواد آلی بسیار زیاد است و روی‌هم‌رفته عده محدودی عنصر درساختمان آنها شرکت کرده‌اند . همچنین دانستیم که کربن وئیدروژن تقریباً درتمام مواد آلی وجود دارند . پس‌از شناخت انواع اسامی ئیدروکربنها ، دراین فصل بررسی‌های خود را درباره سایر ترکیبات آلی که درحقیقت می‌توان آنها را مشتقاتی ازئیدروکربنهای نامبرده دانست، ادامه می‌دهیم.

به‌علت تنوع زیاد وفراوانی ترکیبات آلی ، دراینجا ، توجه خودرا بیشترمعطوف استفاده از مفاهیم و اصول علمی جهت انجام‌دادن برخی بررسی‌های کلی کرده و دسته‌های موادگونـاگون را فقط ازنظرشناخت « عاملهای » اصلی‌تمیز دهندهٔ آنها مورد توجه قرارمی‌دهیم. به‌همین‌علت در اغلب موارد به‌بررسی ویژگیهای مهم یك نمونه از هردسته اکتفـا کرده و از پرداختن به بسیاری موارد جزئی خودداری می کنیم .

الکلها ، فنلها و اتراکسیدها

این‌ترکیبات اضافه بردوعنصر کربن وئیدروژن اکسیژن نیز دارند . اکسیژن دراین‌ترکیبات با پیوند ساده‌ای به اتم کربن وصل شده است .

نمونه بارز این ترکیبات‌اتیل الکل است که دراینجا باتفصیل بیشتری مورد توجه‌قرارمی گیرد.

۱ـ اتیل الکل[1] (الکل معمولی)

برای نخستین‌بار، این الکل توسط محمدبن زکریای رازی دانشمند معروف ایرانی ازتقطیر شراب به‌دست آمد .

اتیل الکل مایعی است‌بی‌رنگ بابوی مخصوص که درفشار متعارفی در $78/5°C$ می‌جوشد و در $-114°C$ منجمدمی‌شود. قابلیت‌حل شدن آن درآب بسیـار زیاداست و در آن بـه‌هر نسبتی‌حل‌می‌شود.

۱ــ اتیل الکل یا الکل اتیلیك .

تحقیق درساختمان الکل :

برای تعیین فرمول الکل نیزمانند فرمول بنزن باید مراحلی مشابه آن را طی کرد :

الف ـ تعیین نوع ومقدار عنصرها : آزمایش نشان می‌دهد که هرگاه ۰/۹۲ گرم اتیل الکل بسوزد، ۱/۷۶ گرم دی‌اکسیدکربن و ۱/۰۸ گرم آب تولید می‌شود و به غیر ازاین گازها ، ماده دیگری به‌دست نمی‌آید. ازاین واکنش خاکستری نیز برجای نمی‌ماند. چون‌ازسوختن الکل دی‌اکسیدکربن تولید شده است ، پس دارای کربن می‌باشد و چون بخار آب نیز پدیدآمده است از اینرو وجود ئیدروژن درساختمان آن ثابت می‌شود. مقدار این دوعنصر را می‌توان به طریق زیر محاسبه کرد

C $CO_۲$

۱۲ g   ۴۴ g   x = ۰/۴۸ g کربن

x   ۱/۷۶ g

H $H_۲O$

۲ g   ۱۸ g

x   ۱/۰۸ g   x = ۰/۱۲ g ئیدروژن

مجموع وزن کربن و ئیدروژن برابر ۰/۶ g = ۰/۱۲ + ۰/۴۸ می‌شودکه از ماده اولیه به‌کار رفته کمتر است. چون ماده دیگری ازسوختن حاصل نشده است، باید قبول کردکه وزن اضافی مربوط به‌اکسیژن موجود دراین ماده آلی است . پس‌می‌توان وزن اکسیژن را به‌صورت زیرمحاسبه کرد :

۰/۹۲ − ۰/۶ = ۰/۳۲ g اکسیژن

بنابراین در این ترکیب ، کربن ، ئیدروژن و اکسیژن وجود دارد .

ب ـ تعیین جرم مولکولی وفرمول مولکولی الکل ـ دراین مورد نیزمی‌توان‌مانند بنزن ازچگالی به‌حالت بخار الکل نسبت به هوا استفاده‌کرد. مطابق این روش (یا روشهای معمول دیگر) ، جرم مولکولی الکل ۴۶ گرم تعیین شده‌است. فرمول‌مولکولی‌الکل را به‌طریق زیرمی‌توان محاسبه‌کرد:

دیدیم در ۰/۹۲ گرم الکل ، ۰/۴۸ گرم‌کربن وجود دارد، پس می‌توان نوشت :

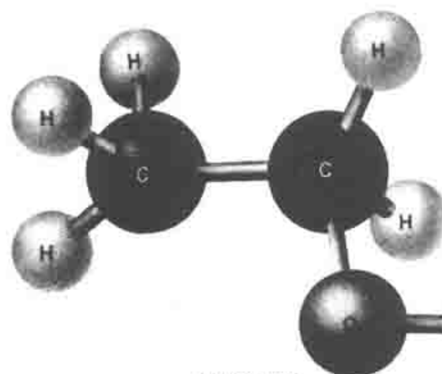
۰/۹۲ g الکل   ۰/۴۸ g کربن

۴۶ g   x   x = ۲۴ g کربن

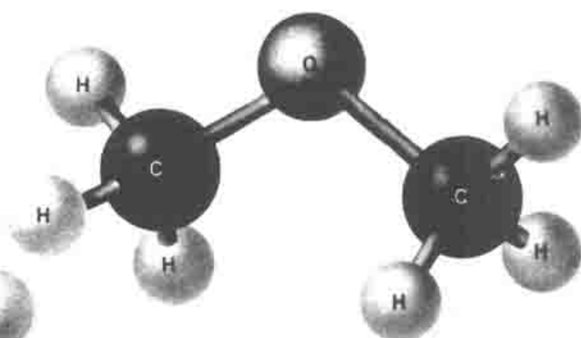
بدین ترتیب درهر مولکول‌گرم این ماده‌آلی ۲۴ گرم‌کربن وجود داردکه معادل $۲ = \frac{۲۴}{۱۲}$ اتم‌گرم‌کربن است. به‌همین‌ترتیب برای ئیدروژن و اکسیژن نیزمی‌توان نوشت:

الکل ۰/۹۲ g	۰/۱۲ g H	
۴۶	x	$x = ۶$ g یا ئیدروژن $۶ = \frac{۶}{۱}$ اتم‌گرم ئیدروژن
الکل ۰/۹۲ g	۰/۳۲ g O	
۴۶	x	$x = ۱۶$ g یا اکسیژن $۱ = \frac{۱۶}{۱۶}$ اتم‌گرم اکسیژن

بنابراین درهرمولکول اتیل‌الکل، ۲ اتم کربن، ۶ اتم ئیدروژن ویك اتم اکسیژن وجود دارد وفرمول مولکولی آن C_2H_6O است.

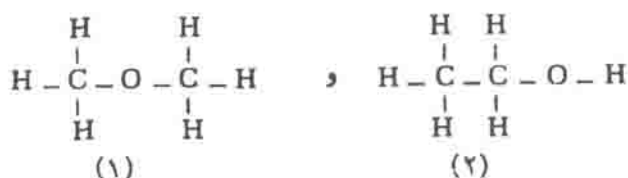


CH_3CH_2OH



CH_3OCH_3

پ- تعیین فرمول ساختمانی الکل- باتوجه به چهارظرفیتی‌بودن کربن، یك ظرفیتی‌بودن ئیدروژن و دوظرفیتی بودن اکسیژن، فرمول گسترده C_2H_6O را می‌توان به‌صورتهای زیر نوشت:

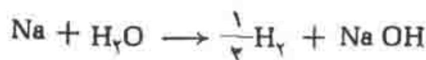


مقایسه فرمولهای بالا نشان می‌دهدکه درفرمول (۱)، هرشش اتم ئیدروژن دارای موقعیتی مشابه و درنتیجه خواص یکسان می‌باشند ولی درفرمول (۲) یکی ازاتمهای ئیدروژن‌که به اکسیژن متصل شده است، با سایراتمهای ئیدروژن تفاوت دارد.

حال باتوجه به خواص الکل، ببینیم، این خواص باکدامیك از دوفرمول بالا مطابقت دارد.

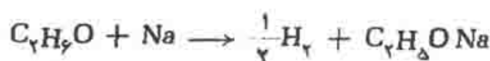
۱- واکنش الکل با سدیم - فلزسدیم بـه شدت بـا الکل در واکنش شرکت می‌کند و گاز ئیدروژن آزاد می‌نماید. دراین عمل ماده‌ای به‌نام اتوکسید سدیم[1] نیزتولید می‌شود. به‌خاطرداريد که واکنش سدیم باآب بسیارشدید است و درنتیجه آن‌گاز ئیدروژن آزاد می‌شود.

۱- Sodium Ethoxide



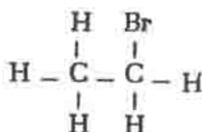
$$Na + H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}H_2 + NaOH$$

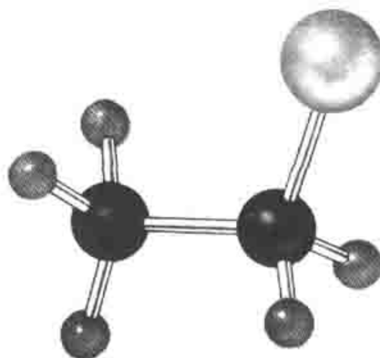
هر گاه آزمایش اثر الکل‌برسدیم را به‌صورت کمی انجام دهیم مشاهده می‌شود که به‌ازای یك مول الکل ، نیم‌مول ئیدروژن تولید خواهد شد. بنابراین می‌توان فرمول الکل را از بعضی لحاظ شبیه آب دانست، یعنی درالکل نیز بین ئیدروژن و اکسیژن پیوندی وجود دارد. این نتیجه‌گیری با فرمول شماره (۲) مطابقت دارد و واکنش الکل با سدیم را می‌توان به‌صورت زیرنمایش داد :



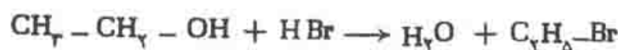
$$C_2H_6O + Na \longrightarrow \frac{1}{2}H_2 + C_2H_5ONa$$

۲ـ واکنش الکل با اسید برمیدریك ـ اگر الکل را بامحلول غلیظ اسیدبرمیدریك حرارت دهیم ، ترکیب فراری به فرمول $C_2H_5{-}Br$ تولید می‌شود که فرمول گسترده آن را فقط می‌توان به‌صورت زیرنوشت :





چون دراین ماده ، دواتم کربن به هم پیوسته‌اند ، پس باید در الکل نیزچنین موقعیتی وجود داشته باشد، یعنی یك‌بار دیگر فرمول (۲) تأیید می‌شود و واکنش اثر اسید برمیدریك برالکل را می‌توان به‌صورت زیرنوشت :



$$CH_3 - CH_2 - OH + HBr \longrightarrow H_2O + C_2H_5{-}Br$$

۳ـ استفاده ازبرخی خواص فیزیکی ـ آزمایش نشان می‌دهد که نقطه‌های جوش و انجماد اتیل الکل وماده دیگری که دارای همان فرمول مولکولی (C_2H_6O) می‌باشد به‌قرار زیر است :

	ماده اول (اتیل الکل)	ماده دوم
نقطه جوش °C	۷۸/۵	۲۵-
نقطه انجماد °C	۱۱۴-	۱۴۱/۵-

بالا بودن نقطه جوش اتیل الکل می‌رساند که باید بین مولکولهای آن جاذبه زیادی وجود داشته باشد. ماده‌ای با فرمول شماره (۲) که درآن بین ئیدروژن و اکسیژن پیوند وجود دارد، می‌تواند پیوند ئیدروژنی ایجادکند ، یعنی جاذبه بین مولکولهای آن بیشتر نتیجه پیوند ئیدروژنی

باشد. درحالی‌که ماده دیگر این توانایی را ندارد .

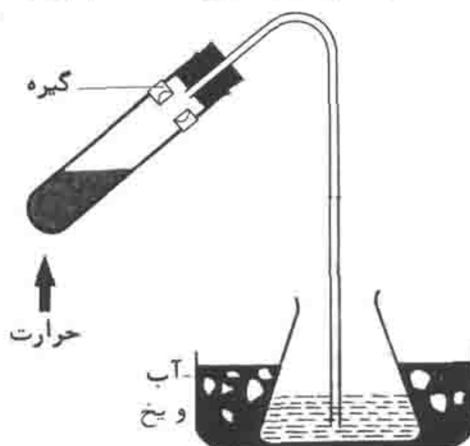
ازسوی دیگـر اتیل الکل درآب حل می‌شود ولی حلالیت ماده دیگر درآب بسیارکم است . حل شدن اتیل الکل رانیزمی‌توان نتیجه تشکیل‌پیوند ئیدروژنی‌میان مولکولهای الکل وآب‌دانست.

عملامی‌دانیم که ماده دیگرمورد بحث $CH_3 - O - CH_3$ است که دی‌متیل‌اتر نامیده می‌شود.

آزمایش : اثر HBr برالکل

ابزار ومواد مورد نیاز : چند لوله‌آزمایش، برمید پتاسیم، اسید سولفوریك غلیظ ، الکل، نیترات نقره ، اسیدنیتریك ، محلول سود.

دستگاهی مطابق شکل سوار کنید و در ارلن مقداری آب بریزید.



درحدود ۵CC الکل در لوله آزمایش بریزید وکم‌کم ۵CC اسید سولفوریـك غلیظ را به‌آن بیفزایید و درهرنوبت با احتیاط درحدود ۰/۵CC اسیدبریزید . درصورتیکه لوله‌آزمایش گرم‌شود آن را زیرشیرآب سرد، خنك‌کنید. توجه داشته باشیدکه اسید و الکل خوب باهم مخلوط شوند . درحدود ۶ گرم‌برمید پتاسیم درلوله‌آزمایش بریزید وفوراً در آن را ببندید. لوله‌آزمایش را به‌ملایمت گرم‌کنید تا برمیداتیل تولید شده تقطیرشود و در زیرآب درون ارلن جمع‌آوری گردد .

توجه ــ قبل از خارج‌کردن لوله از درون ارلن ، شعله را خاموش نکنید چون ممکن است آب به درون لوله مکیده شود و ایجاد خطر بنماید .

مایع‌بی‌رنگی‌که در زیرآب جمع‌آوری شده‌است، برمید اتیل است،آب روی‌آن را به‌آرامی باکج‌کردن ظرف ، خالی‌کنید وقطرات باقیمانده‌آنرا نیز به‌کمك قطره چکان خارج سازید. چون احتمالا اندکی HBr در برمید اتیل حل شده است، درحدود ۲۰CC آب مقطر در ارلن بریزید و برای چند دقیقه خوب هم‌بزنید تا برمید اتیل شسته شود . آب را دور بریزید و این عمل را برای دو یا سه‌بار تکرارکنید .

حال برای مقایسه محصول عمل با مواد اولیه، آزمایشهای زیر را انجام دهید و به سؤالات

مربوط پاسخ گوئید .

الف ـ چند قطره از برمید اتیل را در محلول نیترات نقره بریزید. چه مشاهده می‌کنید ؟ آیا در برمید اتیل نیز مانند برمید پتاسیم ، یون برمید موجود است ؟

ب ـ چندقطره برمیداتیل را درمحلول سود بریزید ومخلوط رابه‌آرامی گرم‌کنید. به محلول حاصل قطره قطره محلول رقیق اسید نیتریك اضافه‌کنید تا سود اضافی موجود درمحلول ازبین‌برود. به محلول حاصل نیترات نقره اضافه‌کنید. آیا رسوبی پدید می‌آید ؟

باتوجه به‌آزمایشهای بالا، به‌نظرشماپیوند بین‌برم وکربن‌دربرمیداتیل، ازنوع الکترووالانسی است یا کووالانسی ؟

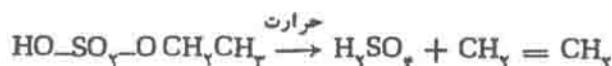
اثر اسید سولفوریك بر الکل : از اثر اسید سولفوریك بر الکل مطابق فرمول زیر اول سولفات ئیدروژن اتیل تولید می‌شود .



$$H_2SO_4 + C_2H_5OH \rightarrow H_2O + SO_4HC_2H_5$$

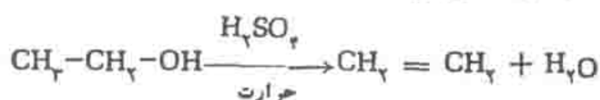
سولفات ئیدروژن اتیل

کــه سولفات ئیدروژن اتیل در اثر حرارت ، اسید سولفوریك از دست می‌دهد و به اتیلن تبدیل می‌شود .



$$HO-SO_2-OCH_2CH_3 \xrightarrow{\text{حرارت}} H_2SO_4 + CH_2 = CH_2$$

جمع واکنش‌های بالا را می‌توان به‌صورت زیر نوشت :

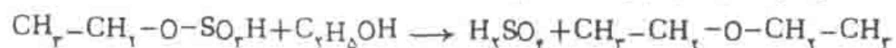


$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[\text{حرارت}]{H_2SO_4} CH_2 = CH_2 + H_2O$$

به‌یاد دارید که ازعبوردادن بخار اتیل الکل از روی یك ماده آبگیر (مانند تکه‌های سنگ‌پا) اتیلن حاصل می‌شود . دراین مورد نیز مانند واکنش بالا ، هرمولکول الکل ، یك مولکول آب از دست می‌دهد و به اتیلن تبدیل می‌شود .

در واکنش‌های افزایشی دیدیم که ازترکیب دوماده مختلف ، یك ماده جدید به‌وجود می‌آید. در واکنشهایی ، نظیر واکنش بالا ، چنانکه ملاحظه می‌شود یك مولکول‌آب ازیك مولکول الکل حذف شده‌است وبه‌همین‌علت‌این گونه واکنش‌هارا واکنش‌های‌حذفی (Elemination Reactions) می‌نامند .

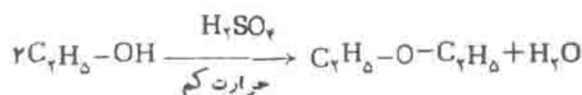
در دماهای پایین‌تر سولفــات ئیدروژن اتیل با یك مولکول دیگر الکل در واکنش شرکت می‌کند ویك مولکول اسید سولفوریك آزاد می‌کند .



$$CH_3-CH_2-O-SO_3H+C_2H_5OH \longrightarrow H_2SO_4+CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$$

ترکیب آلی حاصل دی‌اتیل اتر نامیده می‌شود .

ازجمع واکنش اسید سولفوریك با الکل و واکنش بالا ، می‌توان واکنش خلاصه شده زیررا به دست آورد .

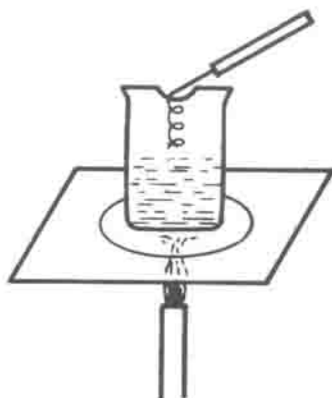


$$2C_2H_5-OH \xrightarrow[\text{حرارت کم}]{H_2SO_4} C_2H_5-O-C_2H_5+H_2O$$

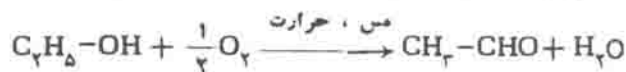
چنان‌که ملاحظه می‌شود ، دومولکول الکل یك مولکول آب از دست می‌دهد و به ماده‌ای به‌نام اتر تبدیل می‌شود .

اکسیداسیون الکل

آزمایش ۱ـ ابزار ومواد مورد نیاز : بشرکوچك ، توری فلزی دارای پنبه نسوز ، اتیل الکل ، نوار مسی[1] .



درحدود ۲۰CC الکل معمولی را در بشر بریزید. به‌بوی مخصوص آن توجه کنید. نوارمسی تمیز را با پیچیدن به دوریك مداد به‌صورت فنردرآورید. بشر را روی توری گرم کنید تا الکل به جوش آید. نوارمسی را روی شعله گداخته کنید وفوراً دردهانه بشربگیرید تا با بخار الکل درتماس باشد و برای چند لحظه آنرا نگاه دارید. آیا تغییری درسطح فلز مشاهده می‌شود ؟ نوار را خارج کنید وبشر را با احتیاط ببویید . بوی غیرعادی که به مشام می‌رسد مربوط به یك ماده آلی به‌نام استالدئید است واکنش انجام یافته را می‌توان بصورت زیر نوشت :

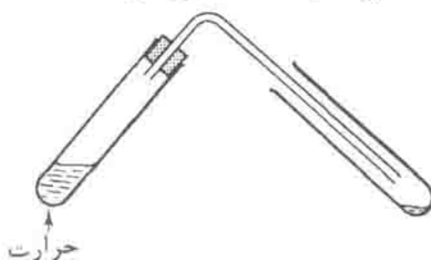


$$C_2H_5-OH+\frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\text{مس ، حرارت}} CH_3-CHO+H_2O$$

برخی اکسیدکننده‌های دیگر مانند مخلوط دی‌کرومات پتاسیم و اسیدسولفوریك رقیق یا پرمنگنات پتاسیم و اسید سولفوریك رقیق نیزمی‌توانند الکل را اکسید کنند .

۱ـ اگرسیم‌پلاتین دراختیارباشد، واکنش اکسیداسیون الکل به‌کمك آن سریعتر انجام‌می‌گیرد.

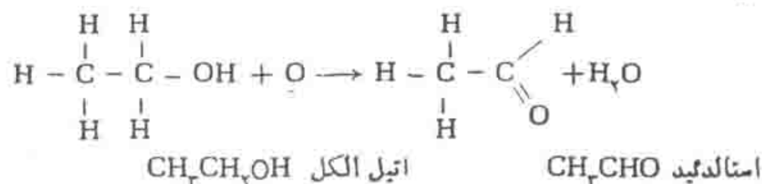
آزمایش ۳ـ ابزار ومواد مورد نیاز: لوله‌آزمایش، دستگاهی مطابق شکل، اسید سولفوریك رقیق ، دی‌کرومات پتاسیم ، معرف شیف[1] ، کاغذ تورنسل.



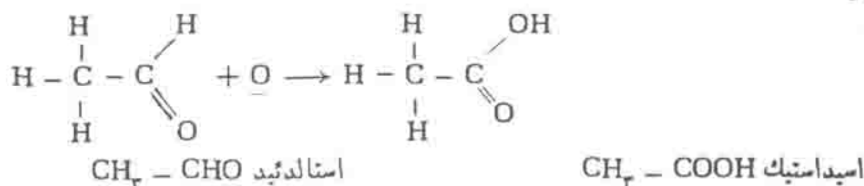
الف_ حدود 1^{CC} الکل‌معمولی‌درلولهٔ‌آزمایش بریزید وتقریباً هم‌حجم‌آن محلول دی‌کرمات پتاسیم وچند قطره اسید سولفوریك رقیق به‌آن‌اضافه‌کنید. مخلوط را اندکی حرارت دهید وبه‌بوی مادهٔ حاصل توجه‌کنید. چه‌تغییررنگی در درون لوله ایجاد می‌شود ؟

ب_حدود 5^{CC} اسیدسولفوریك رقیق‌درلولهٔ‌آزمایش‌بریزید واندکی‌دی‌کرومات‌پتاسیم (حدود یك‌گرم) را درآن حل‌کنید . حدود $0/5^{CC}$ الکل به‌آن بیفزایید و دهانهٔ لوله را با چوب‌پنبه‌ای که ازسوراخ آن مطابق شکل، یك لولهٔ خمیده عبورکرده است، ببندید .

مخلوط را به ملایمت حرارت دهید تا به جوش‌آید. باقراردادن سر دیگر لوله خمیده دریك لوله آزمایش، درحدود ۰/۵ سانتی‌مترمکعب ازمایعی راکه‌تقطیرمی‌شود، جمع‌آوری کرده وبه‌بوی آن توجه‌کنید دراین عمل اکسیژن مربوط به ماده اکسیدکننده (دی‌کرومات پتاسیم) ، الکل را به الدئید اکسید می‌نماید .



چنانچه استالدئید تشکیل شده را تقطیرنکنیم ، به‌طوریکه این‌ماده برای مدتی طولانی‌تر در تماس با اکسیدکننده باقی بماند، خود نیزاکسید شده و به‌ترکیب‌آلی دیگری موسوم به‌اسیداستیك تبدیل می‌شود .



۱ــ معرف شیف Schiff Reagent محلول یك ماده ارغوانی به‌نام فوشین است ، که به‌وسیله گاز SO_2 بی‌رنگ شده است .

برای شناسایی محصولات عمل در واکنش اکسیداسیون الکل، می‌توان از معرفهای مناسب استفاده کرد. مثلا استالدئید کاغذ آغشته به معرف شیف را قرمز می‌کند. وجود اسیداستیك را نیز در مایع تقطیر شده می‌توان به کمك کاغذ تورنسل تشخیص داد. استالدئید به‌دست آمده را برای آزمایشهای بعدی درظرفی نگه دارید.

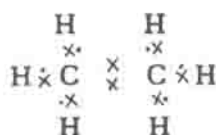
موازنه واکنش اکسیداسیون الکل به وسیله دی‌کرومات پتاسیم :

از سال پیش به یاد دارید که برای موازنه واکنش‌های اکسیداسیون و احیا می‌توان از تغییر عدد اکسیداسیون عنصرهای اکسید شده و احیا شده استفاده کرد.

درترکیبات کربن باید توجه داشت که همیشه کربن چهارظرفیتی است ولی عدد اکسیداسیون آن درترکیبهای مختلف متفاوت است. می‌دانید که طبق قرارداد، عدد اکسیداسیون یك عنصر دریك ترکیب، بار الکتریکی مثبت یا منفی است که می‌توان برای آن عنصر درنظر گرفت. به عنوان مثال، عدد اکسیداسیون کربن در متان (CH_4) برابر (۴-) و عدد اکسیداسیون ئیدروژن در آن (۱+) است.

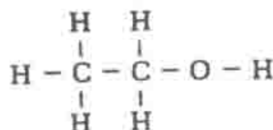
همچنین برطبق این قرارداد، هرگاه دواتم شرکت‌کننده در پیوند یکسان باشند، به علت عدم وجود تفاوت میان الکترونگاتیوی آنها، هیچکدام مثبت یا منفی به شمار نمی‌روند و عدد اکسیداسیون آنها نسبت به‌یکدیگر صفر درنظر گرفته می‌شود.

مثال : عدد اکسیداسیون کربن در اتان به‌صورت زیرمحاسبه می‌شود :



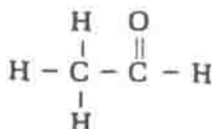
هریك از اتمهای کربن سه الکترون با سه اتم ئیدروژن ویك الکترون با کربن دیگر به‌اشتراك گذاشته است که چون الکترونگاتیوی کربن از ئیدروژن بیشتر است، عدد اکسیداسیون هریك از اتمهای کربن برابر (۳-) می‌شود. ملاحظه می‌شود که الکترون‌های مشترك بین دواتم کربن درمحاسبه عدد اکسیداسیون منظورنشده است.

عدد اکسیداسیون کربنی که دارای عامل الکلی است، به‌طریق زیرمحاسبه می‌شود :



اتم کربن مطابق فرمول ساختمانی صفحه قبل، دوالکترون با دو اتم ئیدروژن ، یك الکترون با یك اتم اکسیژن و یك الکترون با اتم کربن دیگر به‌اشتراك گذاشته‌است. درنتیجه درپیوند بائیدروژنها دارای ۲ بار منفی و درپیوندبا اکسیژن دارای یك‌بارمثبت شده‌است. با این‌ترتیب عدد اکسیداسیون آن به (−۱) می‌رسد.

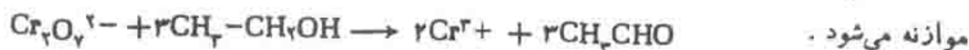
عدد اکسیداسیون کربن در استالدئید نیز بـه‌صورت زیر محاسبه می‌شود . دراین ترکیب ،



اتم کربن ، دوالکترون با اکسیژن ، یك الکترون با ئیدروژن و یك الکترون با اتم دیگر کربن به‌اشتراك گذاشته و روی هم‌رفته‌دارای یك‌بارمثبت است وعدد اکسیداسیون‌آن‌برابر(+۱) می‌شود . با مقایسه عددهای اکسیداسیون کربن در الکل و استالدئید به‌این نتیجه می‌رسیم‌که اتم این عنصراز (−۱) در الکل به (+۱) در استالدئید اکسید شده وتغییرعدد اکسیداسیون دراین‌مورد ۲ می‌باشد.

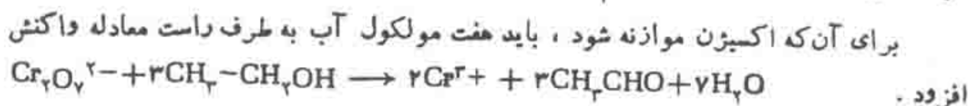
عدد اکسیداسیون کروم در دی‌کرومات پتاسیم برابر (+۶) و در یون کروم (III) برابر (+۳) است .

چون در واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء کاهش عدد اکسیداسیون عنصر احیـا شده برابر افزایش عدد اکسیداسیون عنصر اکسید شده می‌بـاشد ، از این‌رو درمقابل هر ۲ اتم‌کروم احیـا شده، سه اتم‌کربن، اکسید می‌شود. درنتیجه اتمهای عنصرهای اکسید شده و احیا شده به‌صورت زیر موازنه می‌شود .



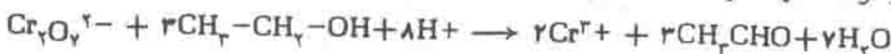
$$Cr_2O_7^{2-} + 3CH_3-CH_2OH \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3CH_3CHO$$

برای آن‌که اکسیژن موازنه شود ، باید هفت مولکول آب به طرف راست معادله واکنش افزود .



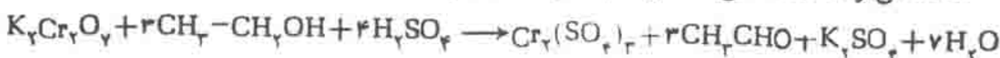
$$Cr_2O_7^{2-} + 3CH_3-CH_2OH \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3CH_3CHO + 7H_2O$$

ازآنجا که واکنش درمحیط اسیدی صورت گرفته‌است، برای موازنه تعداد بارهای‌الکتریکی و برابرکردن اتمهای ئیدروژن ، ۸ یون H^+ به سمت چپ معادله می‌افزاییم .



$$Cr_2O_7^{2-} + 3CH_3-CH_2-OH + 8H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3CH_3CHO + 7H_2O$$

توجه : چون واکنش فوق با دی‌کرومات پتاسیم و در مجاورت اسید سولفوریك انجام شده است، می‌توان معادله کلی واکنش را به‌صورت زیر نوشت :



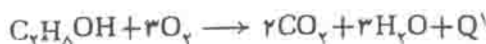
$$K_2Cr_2O_7 + 3CH_3-CH_2OH + 4H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3CH_3CHO + K_2SO_4 + 7H_2O$$

تمرین ۱− درآزمایش ۲ دیدیدکه از اکسیداسیون اتیل الکل ، ممکن است اسیداستیك نیز تولید شود. معادله واکنش را نوشته و با استفاده ازتغییرعدد اکسیداسیون ، آن را موازنه‌کنید .

تمرین ۲− برای اکسیدکردن اتیل الکل می‌توان ازمحلول پرمنگنات پتاسیم واسید سولفوریك نیز استفاده‌کرد . فرمول معادلهٔ‌آن را نوشته و موازنه نمایید .

سوختن الکل

اتیل الکل مانند سایرمواد آلی می‌سوزد و ازسوختن کامل آن دی‌اکسیدکربن و آب تولید می‌شود. ازآنجاکه سوختن اتیل الکل‌معمولا به‌طورکامل صورت می‌گیرد وهمراه باتولید دوده‌نیست، می‌توان ازآن به عنوان ماده سوختنی در چراغهای الکلی استفاده کرد . واکنش سوختن‌کامل اتیل الکل به‌صورت زیر است :

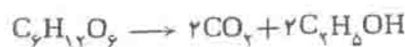


$$C_2H_5OH + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O + Q^{1}$$

روشهای صنعتی تهیه اتیل الکل :

الف ـ تخمیر (Fermentation) : روش تخمیر قدیمی‌ترین راه تهیه الکل است‌که تاکنون برای تهیه قسمت اعظم الکل مصرفی جهان به‌کار می‌رود . دراین عمل گلوکز به‌کمك مخمر آبجو[۲] به الکل و دی‌اکسیدکربن تبدیل می‌گردد .

می‌دانیدکه دربدن ما ، از اکسیداسیون مواد قندی به‌کمك اکسیژن هوا ، دی‌اکسیدکربن وآب پدید می‌آید، درصورتیکه مخمر آبجو که یك موجود بی‌هوازی است، همان‌طوری که گفته شد، مواد قندی را به دی‌اکسیدکربن و الکل تبدیل می‌کند .



$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH$$

درصنعت تخمیر ، اغلب از نشاسته استفاده می‌کنند . نشاسته ابتدا براثر ئیدرولیز به‌گلوکز تبدیل می‌گردد. ماده اولیه مورد استفاده برای تخمیر درنقاط مختلف، متفاوت است. برای مثال در امریکا از جو و ذرت، در اروپا ازسیب‌زمینی و انگور، درشرق‌آسیا ازبرنج و در ایران ازکشمش و انگور وخرما استفاده می‌شود . در سالهای اخیر از ملاس[۳] چغندر یا ملاس نیشکر نیز برای تهیه الکل استفاده شده است . درعمل تخمیر هر گاه محلول قندی خیلی غلیظ باشد ، تخمیر درآن صورت نمی‌گیرد به‌همین‌دلیل برای‌آن‌که مرباها فاسد نشوند محلول بسیار غلیظ قند را درآن به‌کارمی‌برند.

اتیل الکل درتجارت به صورتهای زیر به‌فروش می‌رسد :

الکل مطلق و الکل خالص: مقدارآب در الکل مطلق بسیارکم و از ۰/۵ درصد تجاوز نمی‌کند . این الکل مورد استعمال چندانی ندارد .

۱ـ گرمای سوختن اتیل الکل در حدود **۳۲۷** کیلوکالری برمول است .

۲ـ مخمر آبجو Brewery yeast یا Levure de biere

۳ـ Molass

الکل طبی معروف به الکل خالص که مصرف بیشتری دارد عملا دارای ۹۵/۶ درصد وزنی اتانول است . این الکل در بازار به نام الکل ۹۶ درجه[1] به فروش می‌رسد . درآزمایشگاه نیز از این نوع الکل استفاده می شود . الکل مطلق و الکل خالص مشمول عـوارض مالیاتی سنگین می‌باشد .

الکل‌های صنعتی : به طور کلی دو نوع الکل صنعتی به‌فروش می‌رسد . نوع اول بی‌رنگ است و با افزودن مقداری درحدود ۵ درصد متیل‌الکل که بسیارسمی است، به اتیل الکل ، آن رابه‌صورت غیرقابل آشامیدن درمی‌آورند .

نوع دوم الکل صنعتی که معمولا قرمز رنگ است ، علاوه بـرمتیل الکل ، دارای پیریدین[2] (مادهٔ سمی و بدبو) وهمچنین یك ماده رنگین مانند بنفش متیل[3] است . ازچنین الکلی که غیرقابل آشامیدن بوده وبه‌آسانی ازسایر الکلهاتشخیص داده می‌شود به‌عنوان‌سوخت درچراغ الکلی استفاده می‌شود .

به طور کلی نوشابه‌های الکلی از تخمیر میوه‌ها یا مواد نشاسته‌ای به دست می‌آیند . این نوشابه‌ها را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد :

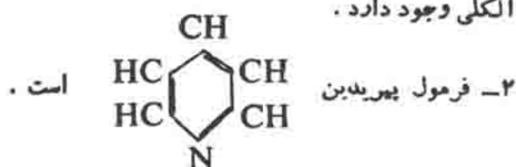
الفـ نوشابه‌هایی که مستقیماً ازتخمیر بدست می‌آیند، دراین نوشابه‌هامعمولا میزان الکل از ۱۵ درصد تجاوز نمی‌کند. زیرا هر گاه درصد الکل ازاین مقدار تجاوزکند، مخمر به وسیلهٔالکلی که خود تولیدکرده است مسموم شده و ازبین‌می‌رود. معروفترین نوشابه‌های این دسته‌انواع‌آبجوها وشرابها می‌باشند. درجه الکلی‌آبجو درحدود ۶ درصد وبرخی انواع شراب که به‌آنها الکل افزوده شده است، به ۲۰ درصد می‌رسد .

بـ نوشابه‌هایی که پس ازتخمیر، تقطیرمی‌شوند. درصدالکل دراین‌نوشابه‌ها گاهی از ۵۰درصد نیز تجاوز می‌کند. معروفترین این نوشابه‌ها عرقها می‌باشند .

اثرات فیزیولوژیکی اتانول (الکل)

پس ازگذشت ۲دقیقه ازمصرف‌مشروب‌الکلی، اتانول‌بدون تغییر شروع به جذب شدن‌کرده

۱ــ منظور از درجه الکلی، حجم الکل خالص برحسب سانتیمتر مکعب است‌که در 100CC محلول الکلی وجود دارد .

۲ــ فرمول پیریدین  است .

۳ــ Methyl Violet

واز دیواره معده و روده گذشته وارد خون می‌شود. درحقیقت جـذب آن‌ازدهان شروع می‌شود. **سرعت جذب الکل در روده باریك بیشتر است . خون الکل را به مغز، کبد ، ماهیچه‌ها و کلیهٔ بافتهای بدن می‌رساند . جذب الکل و اکسید شدن‌آن دربافتهای بدن همراه باآزاد شدن‌گرما است . خون‌گرمای‌آزاد شده را با خود به پوست بدن می‌رساند . اعصابی که رگهای پوست را تنگ وگشاد می‌کنند از الکل آسیب می‌بینند و در نتیجه گشاد شدن رگهای پوست ، خون بیشتری درآن جریان می‌یابد و همین امر باعث قرمز شدن رنگ پوست می‌شود .**

الکل غشاء مخاطی معده و روده را تحریك‌کرده وفعالیت معمولی آنها را مختل می‌سازد. درفاصله‌های طولانی میان نوشیدن مشروب، الکل احساس گرسنگی را ازبین می‌برد ومانع آن می‌شود که شخص غذای طبیعی وکافی بخورد. درنتیجه بدن به‌ناچار ازغذای ذخیره شده درکبد استفاده می‌کند. بمرورزمان، دگرگونیهای خاصی درکبد روی‌داده وضمن‌جایگزین شدن‌چربی به‌جای موادغذایی، بافت‌آن متورم می‌شود. تقریباً ۷۵ درصد معتادان دچار چنین عوارض کبدی می‌شوند. آسیب مهمتری‌که از الکل به‌کبد می‌رسد، سخت شدن بافتهای آن است. بافتهای کبدی درابتدا تغییر شکل داده متورم می‌شوند ودرپایان سخت می گردند.

الکل بمعده نیزآسیب می‌رساند. اثر تحریکی الکل باعث افزایش ترشحات اسیدی معده شده واین خود بغشاء مخاطی‌آسیب می‌رساند وگاهی به پیدایش زخم معده منجرمی‌گردد.

به‌طورکلی سوء تغذیه حاصل ازاعتیاد به‌الکل، کاردستگاههای دیگر بدن را مختل کرده و باعث پیدایش بیماریها وعوارض دیگری می‌شود.

اثر بر رفتار: مهمترین اثرالکل، تغییراتی است که دردستگاه عصبی به‌وجود می‌آورد. نوشیدن مشروبات الکلی، سرعت ودقت وقدرت تشخیص‌انسان، همچنین خودداری اوراکم می کند.

معمولاً مدتی‌را کـه لازم است شخص دربرابر محرکـی پاسخ بدهـد، «زمان واکنش» می‌نامند. به‌خوبی می‌دانیدکه غالباً برای جلوگیری ازهرپیشامد، سرعت عمل‌لازم است. اگـر راننده‌ای مشروب الکلی نوشیده باشد، زمان واکنش دراوطولانی می‌شود. بنابراین پیش‌ازآن که پای خود را روی تـرمز بگذارد، ماشین همچنان به‌جلو خواهـد رفت وممکن است حوادث ناگواربه‌بارآید.به‌همین دلیل بایدازرانندگی افرادی‌که مشروب‌نوشیده‌اند به‌شدت جلوگیری کرد .

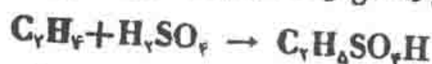
یکی دیگر ازاثرات الکل، مختل کردن محل کنترل رفتار انسان دربخش بالایی مغز است . درنتیجه شخصی‌که تحت تأثیر الکل قراردارد، ممکن است چیزهایی بگوید وکارهایی بکندکه درحالت هشیاری نمی‌گفت وانجام نمی‌داد.

افزایش نسبت الکل درخون، لکنت زبان، اشیاء را دوتا دیدن و عدم تعادل‌پیش می‌آورد. **هرگاه میزان الکل، بازهـم افـزایش پیداکند، شخص‌تمام کنترل خود را از دست می‌دهد و**

سر انجام او به بیهوشی کامل و گاهی مرگ می‌رسد[1] .

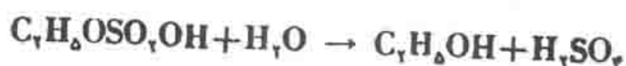
ب ـ آب دادن به اتیلن :

گاز اتیلن که به مقدار زیاد در صنعت نفت بدست می‌آید ، بوسیله اسید سولفوریك غلیظ و به کمك اندکی گرما جذب می‌شود . در این واکنش سولفات ئیدروژن اتیل پدید می‌آید.



$$C_2H_4 + H_2SO_4 \rightarrow C_2H_5SO_4H$$

سولفات ئیدروژن اتیل ($C_2H_5SO_4H$ یا $C_2H_5OSO_2OH$) حاصل‌را با آب رقیق می‌کنند وحرارت می‌دهند تا ئیدرولیز شود. در این واکنش الکل تشکیل می‌گردد.



$$C_2H_5OSO_2OH + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + H_2SO_4$$

محلول الکلی به دست‌آمده را از راه تقطیر غلیظ می‌نمایند.

۲ـ هومولوگ‌های اتیل الکل :

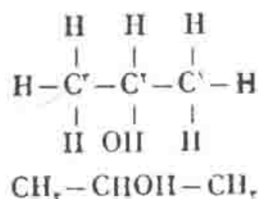
می‌توان فرض کرد که اتیل الکل از جانشین شدن یك اتم ئیدروژن اتان بوسیله یك گروه OH که آنرا گروه ئیدروکسیل می‌نامیم ، به دست می‌آید. ($C_2H_6 \rightarrow C_2H_5OH$) .
همچنین می‌توان گفت که متیل الکل از جانشین کردن یك اتم ئیدروژن متان به وسیله یك گروه ئیدروکسیل بدست می‌آید ($CH_4 \rightarrow CH_3OH$). بدین‌ترتیب فرمول کلی الکلهای سیرشده را می‌توان ازجانشین کـردن یك اتـم ئیدروژن الکان‌ها بوسیله یك گروه ئیدروکسیل به دست آورد ($C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2n+1}OH$) . گاهی نیز این فرمول‌را بصورت $R-OH$ نشان می‌دهند .

هومولوگ بعد از اتیل الکل‌را که یك CH_2 بیش‌ازآن دارد ، پروپیل الکل C_3H_7OH می‌نامند . مطابق شکل صفحه بعد، بـرای این‌ترکیب دو ایزومر الکلی پیش‌بینی می‌شود که هردو شناخته شده‌اند .

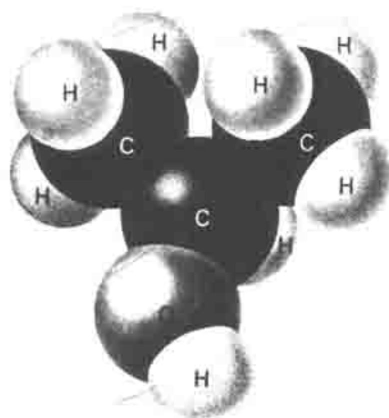
یکی از این دو ایزومر ، پروپیل الکل یا ۱ـ پروپانل نام دارد . در ۱ـ پروپانل، عامل الکلی OH به اتم کـربن نوع‌اول متصل‌است (منظور ازکربن نوع اول ، اتم کـربنی‌است که فقط با یك اتم‌کربن دیگر در ارتباط باشد) . ایزومر دیگر ایزوپروپیل الکل یا ۲ـ پروپانل خوانده می‌شود . در ۲ـ پروپانل عامل الکلـی OH به یك اتم کـربن نوع دوم متصل است (کربن نوع دوم ، اتم کربنی‌است که با دو اتم کربن دیگر در ارتباط باشد).

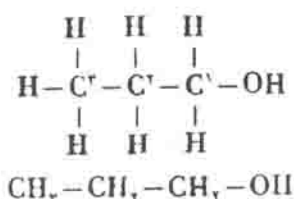
---

۱ ـ قرآن کریم نیز با توجه به مضرات مشروبات الکلی نوشیدن آنها را منع کرده است آیهٔ ۲۱۹ سوره بقره و آیات۹۰ و ۹۱ سوره مائده .

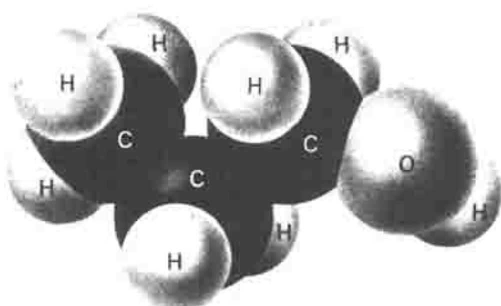


ایزوپروپیل الکل یا ۲- پروپانل

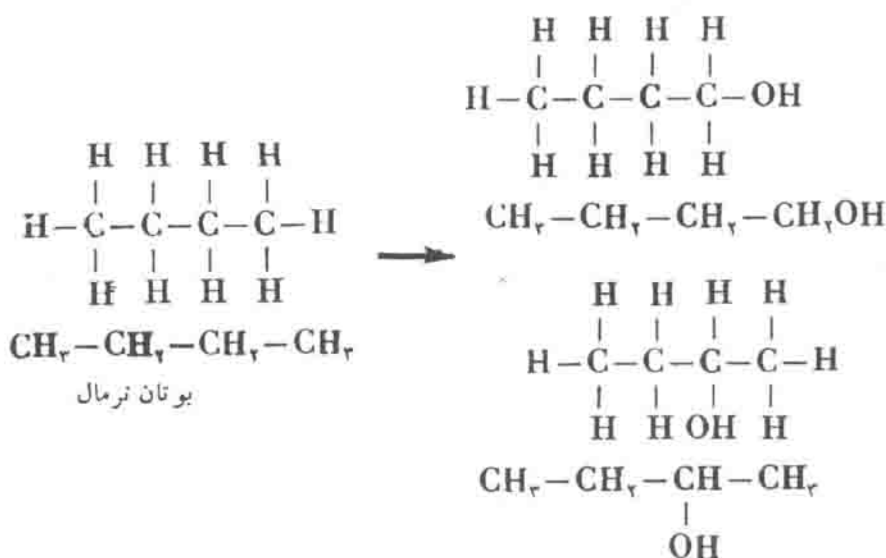


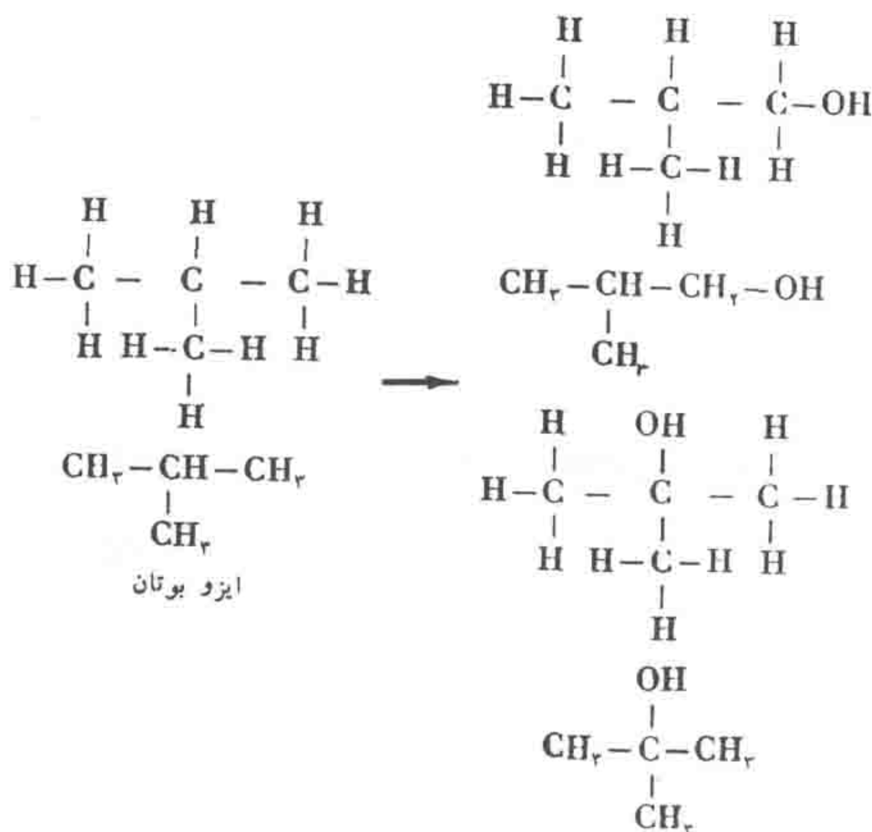


پروپیل الکل یا ۱- پروپانل

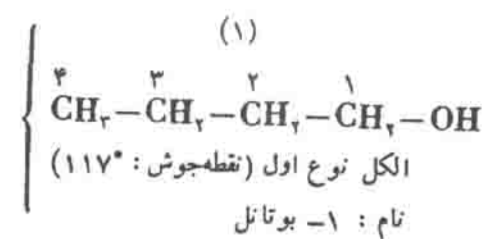


هومولوگ بعدی بوتانل C_4H_9OH است که بـرای آن چهار ایزومر الکلی پیش بینی می‌شود که همگی شناخته‌شده‌اند. از این ایزومرها، دو ایزومر از بوتان نرمال و دو ایزومر از متیل پروپان مشتق می‌شوند.

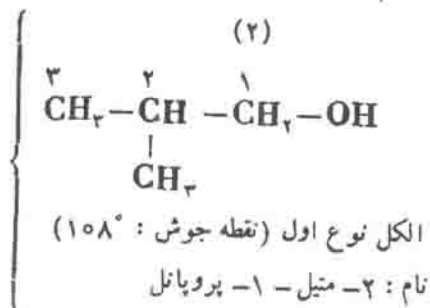


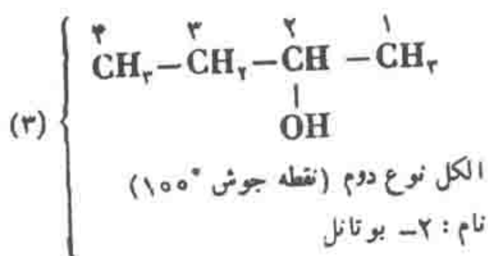


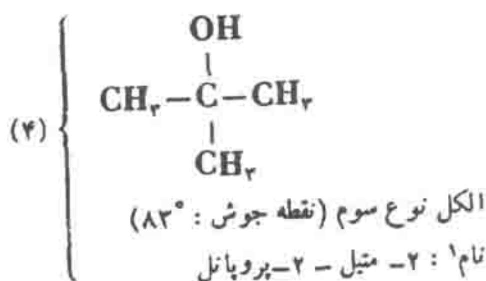
با توجه به اتم کربنی که با عامل الکلی در ارتباط است، چهار ایزومر فوق به شرح زیر معرفی می‌شوند:



نام: ۱ــ بوتانل



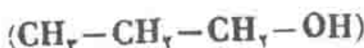




همان‌طوری که دیده‌می‌شود، ایزومرهای (۱)و(۲)را الکل نوع‌اول می گویند زیرا درآنهاعامل الکلی (OH) به‌کربن نوع اول متصل است. ایزومر (۳) یك الکل نوع دوم است زیراعامل الکلی درآن به‌یك اتم کربن نوع دوم متصل می‌باشد. بالاخره ایزومر (۴) یك الکل‌نوع سوم به‌شمار می‌رود زیرا عامل الکلی‌آن به‌یك اتم کربن نوع سوم[۲] پیوند یافته است.

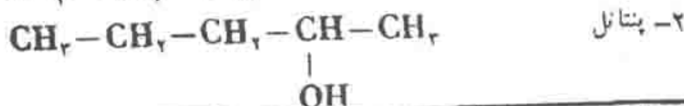
نام‌گذاری الکلها :

برای نام‌گذاری الکل‌های ساده ابتدا نام بنیان (گـروه الکیل) را می‌آورند و سپس کلمهٔ الکل را به‌آن می‌افزایند مانند متیل الکل (CH_3OH) و پروپیل الکل:



در روش ایوپاك ، برای الکلهایی که دارای شاخه فرعی‌نیستند ، ابتدا شماره اتم کربنی‌را که دارای عامل الکلی است ذکر می کنند و سپس نام ئیدرو کربنی را که همان تعدادکربن‌دارد می‌آورند و آن را به (اُل) ختم می کنند . مانند[۳] :


۱ـ پروپانل

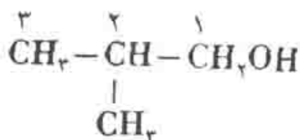

۲ـ پنتانل

۱ـ این‌الکل‌درتجارت‌ترسیوبوتیل‌الکل (Tertiary butyl alcohol) نامیده می‌شود.

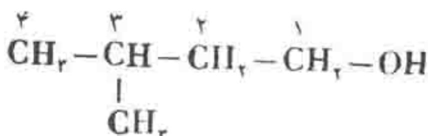
۲ـ کربن نوع سوم کربنی است که با سه اتم کربن دیگر در ارتباط باشد .

۳ ـ در روش ایوپاك شماره را قبل از پسوند نیز می‌نویسند. مثلا این دو ماده را پروپان ـ۱ـ اُل و پنتان ـ۲ـ اُل می گویند.

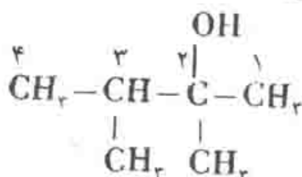
درصورتی که شاخه فرعی وجود داشته باشد، ابتدا موقعیت و نام شاخه فرعی را ذکر می‌کنند وسپس مانند فوق الکل را نام‌گذاری می‌کنند، مانند:



۲ـ متیل ـ ۱ـ پروپانل



۳ـ متیل ـ ۱ـ بوتانل



۳،۲ـ دی‌متیل ـ ۲ـ بوتانل

شناسایی انواع الکل‌ها :

دیدیم که الکل‌هارا ازنظر محل قرار گرفتن عامل الکلی (OH) به سه دسته تقسیم می‌کنند، الکلهایی که درآنها عامل الکلی (OH) به اتم کربن نوع اول متصل باشد، الکل نوع اول خوانده می‌شوند. درالکل‌های نوع دوم، عامل الکلی (OH) به‌اتم کربن نوع‌دوم متصل است **وبالاخره الکل‌هایی را که درآنها عامل الکلی (OH) به‌اتم کربن نوع سوم متصل است، الکل نوع سوم می‌نامند. (درمورد متانل CH_3OH، باوجودآن‌که فقط یك اتم کربن دراین الکل وجود دارد، به‌علت تشابه خواص با الکلهای نوع اول، آنرا جزو الکل‌های نوع اول به‌حساب می‌آورند).**

برای تشخیص این سه‌نوع الکل ازیکدیگر، می‌توان ازآزمایش زیرکه به‌آزمایش‌لوکاس (Lucas) معروف است، استفاده کرد.

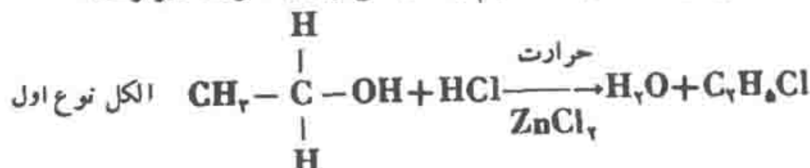
آزمایش لوکاس :

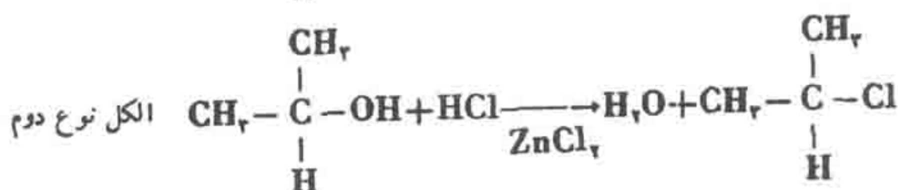
ابزار ومواد مورد نیاز: لوله‌های‌آزمایش، الکل‌نوع‌اول(مانند متانل)، الکل نوع‌دوم (مانند ۲ـ پروپانل)، الکل نوع سوم (مانند ۲ـ متیل ـ ۲ـ پروپانل)، معرف لوکاس (محلول کلرید روی بدون‌آب دراسید کلریدریك غلیظ).

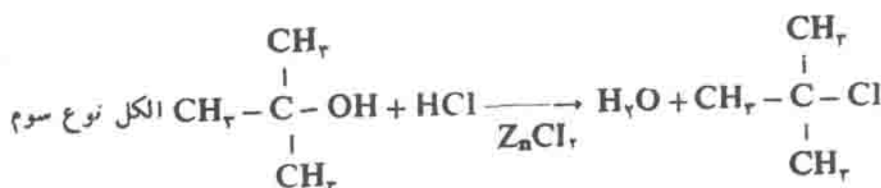
$0/5^{cc}$ ازهریك ازالکل‌های نوع‌اول، دوم وسوم راجداگانه درسه لوله‌آزمایش‌بریزید، و به هر یك 2^{cc} معرف لوکاس اضافه‌کنید و برای ۵ دقیقه هم بزنید. دراین آزمایش خواهید دیدکه الکل‌های نوع اول، دوم وسوم‌باسرعت‌های متفاوت تحت‌تأثیر این معرف قرارمی‌گیرند.

لوله‌ای کـه محتوی الکل نوع سوم است، بلافاصله کدر می‌شود، لوله محتوی الکل نوع دوم پس ازچند دقیقه (درحدود ۵ دقیقه) کدرمی‌شود ولوله محتوی الکل نوع اول دردمای‌معمولی حتی پس ازنیم ساعت نیز کدر نمی‌شود (دراثر گرم کردن کدر می‌شود).

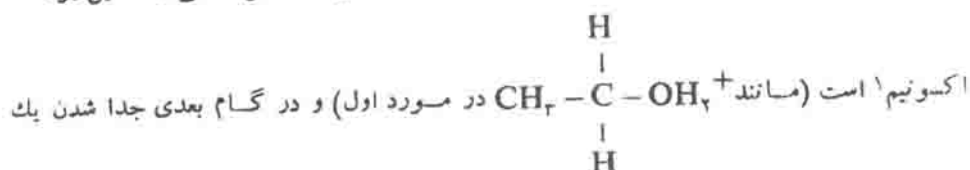
توجیه واکنش‌ها درآزمایش لوکاس: در این آزمـایش، اسید کلریدریك مانند اسید برمیدریك بر الکل اثر می‌کند و کلرید الکیل همراه باآب تولید می‌نماید. چون کلریدالکیل پدیدآمده درآب نامحلول است، محلولی که درابتدا بی‌رنگ‌وشفاف بود، پس ازتشکیل کلرید الکیل، شیری‌رنگ می‌شود. واکنش‌های انجام یافته را می‌توان به صورت زیرنوشت:







به یاد دارید که نوع مواد شرکت‌کننده در واکنش بر سرعت‌آن اثردارد. در این مورد نیز، نخستین گام در واکنش، افزوده شدن یون H^+ به اکسیژن عـامل الکلی و تشکیل یون اکسونیم[1] است (مـانند $CH_3-CH_2-OH_2^+$ در مـورد اول) و در گـام بعدی جدا شدن یك



مولکول‌آب و جانشین شدن یك اتم‌کلر به جای‌آن صورت می‌گیرد. تشکیل یون اکسونیم‌در الکل نوع سوم با سرعت زیاد و در الکل نـوع دوم با سرعت کمتر انجام می‌گیرد. در الکل نوع اول، سرعت واکنش به قدری‌کم است که تنها باگرم‌کردن که منجر به زیاد شدن سرعت واکنش می‌شود، یون اکسونیم و به دنبال‌آن کلرید الکیل تشکیل می‌شود.

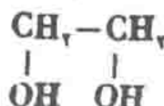
---

۱ - بعضی از ترکیبات آلی که دارای‌اکسیژن هستند میتوانند مانند بازها عمل‌کرده وپروتون قبول نمایند و در این حالت یون اکسونیم نامیده میشوند مانند اتیل الکل و دی‌اتیل اتر.

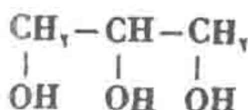
می‌تـوان علت افزایش سرعت تشکیل شدن یون اکسونیم را در الکل نوع سوم، به خاصیت الکترون دهندگی گروههای متیل مربوط دانست . هرگاه روی اتم کربنی که دارای عامل الکلی است ، سه گروه متیل که الکترون را از خود دور می‌کنند، قرار بگیرد ، این اتم نیز به نوبت خود بیشتر می‌تواند الکترون را دراختیار اکسیژن قراردهد . پیدایش خواص منفی‌تر در اکسیژن، آمادگی بیشتر آن‌را برای پذیرش یون H^+ فراهم می‌نماید .

الکل‌هایی که چند عامل الکلی دارند:

الکل‌هایی را که دارای دوعامل الکلی (OH) هستند، بـه طور کلی گلیکول (Glycol) می‌گویند. قبلاً با گلیکول معمولی که به‌عنوان ضدیخ[1] در رادیـاتور اتومبیل مصرف می‌شود ، آشنا شده‌اید. از جمله الکل‌هایی که سه عامل الکلی دارند، گلیسرین را نام می‌بریم. گلیسرین در ساختمان اغلب روغن‌ها و چربی‌ها شرکت دارد. درآینده آشنایی بیشتری با این الکل خواهید داشت .



گلیکول معمولی یا ـ ۲،۱ ـ اتان دی‌اُل



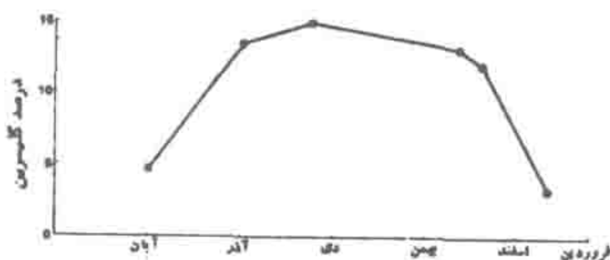
گلیسرین یا ۱ ، ۲ ، ۳ ـ پروپان تری‌اُل

۳ـ فنل معمولی C_6H_5OH :

فنل معمولی ماده‌ای است جامد[2] و متبلور. خالص آن بی‌رنگ است ولی هرگاه برای مدتی در برابر اکسیژن و نور قرار بگیرد رنگی می‌شود (اغلب به‌رنگ بنفش صورتـی درمی‌آید) ، تا حدودی درآب سرد حل می‌شود ولی دربرخی حلالهای آلی مانند اتانل واتر بهتر حل می‌شود، سمی وضد عفونی کننده است. تماس فنل جامد یا محلول آن با پوست بدن سوختگی‌های شدید

---

۱ ــ تحقیق نشان داده است که درزمستانها برخی ازحشرات برای آن که مایعات درونی بدن آنها یخ نزند، مقداری گلیسرین تولید کرده و در مایعات درونـی بدن خود وارد می‌کنند. نمودار زیر مقدار گلیسرین موجود دربدن نوعی موریانه را درماههای مختلف سال نشان می‌دهد



۲ ــ در ۴۳ درجه ذوب می‌شود و در ۱۸۲ درجه می‌جوشد.

ودردآوری ایجاد می کند.

بررسی خواص وساختمان فنل :

آزمایش: ابزار ومواد موردنیاز: چند لوله آزمایش، فنل معمولی، محلول کلریدآهن(III)، محلول سود، یك‌تکه سفال یا چینی شکسته.

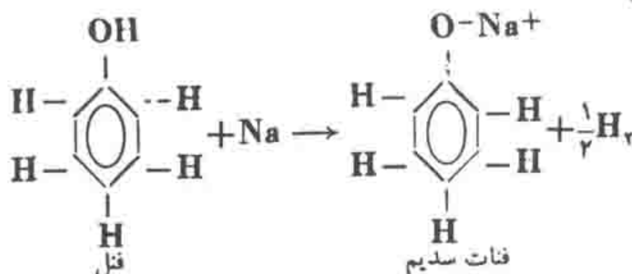
۱- چند دانه‌بلورفنل‌را درانداکی‌آب که درلوله‌آزمایش‌وجودداردحل کنید. چندقطره‌محلول کلرید آهن (III) بیافزایید. به‌رنگ حاصل که بنفش پررنگ‌است توجه کنید. آزمایش را با اتانول تکرارکنید ونتیجه را مقایسه نمایید.

۲- ۵cc محلول ئیدروکسید سدیم درلوله‌آزمایش بریزید وتا یك پنجم‌حجم‌آن بلورهای فنل بیافزایید حلالیت ماده حاصل را باحلالیت فنل درآب خالص مقایسه‌کنید. هرگاه‌به محلول فنل درسود کمی اسید اضافه‌کنید، فنل مجدداً به‌صورت رسوب‌آزاد می‌شود.

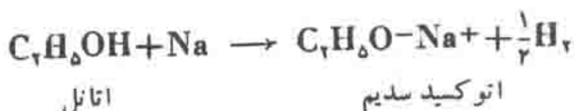
۳- چند دانه بلور فنل راکه برروی یك تکه سفال قرار داده‌اید، به‌کمك شعله بسوزانید. به‌شعله ودود حاصل که مشخص‌کنندهٔ ترکیبات آروماتیك است توجه کنید.

چنانچه یکی ازئیدروژن‌های‌حلقه بنزن‌رابه‌وسیله گروه (OH) که آن را گروه ئیدروکسیل می‌نامیم، جانشین سازیم، فنل معمولی که معروف‌ترین فنل‌هاست به‌دست می‌آید. چون فنل‌ها والکل‌ها، هردو دارای گروه ئیدروکسیل هستند، انتظار می‌رودکه خواص‌معمولی مربوط به عامل (OH) در هر دو دسته ترکیب دیده شود ولی همان طور که آزمایش‌ها درمورد C_6H_5OH و C_2H_5OH نشان می‌دهد، این دو دسته از ترکیبات دربعضی خواص شبیه یکدیگر عمل می‌کنندودربسیاری موارد نیز بایکدیگرتفاوت دارند. به‌عنوان نمونه درزیر، بعضی ازخواص اتانل را بافنل معمولی مقایسه می‌کنیم:

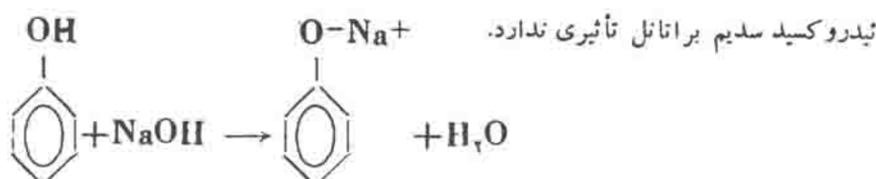
۱- **اثر سدیم :** محلول اتری فنل‌تحت تأثیر سدیم قرارمی‌گیرد. در این عمل ئیدروژن و فنات سدیم تشکیل می‌گردد.



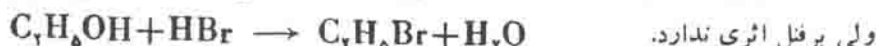
اتانل نیزدرهمین شرایط باسدیم‌عمل‌می‌کند، ئیدروژن‌همراه بااتوکسید سدیم (اتیلات سدیم) پدید می‌آید.



۲- اثر NaOH ـ فنل در اثر ئیدروکسید سدیم بـه فنات سدیم تبدیل می‌شود ولی ئیدروکسید سدیم براتانل تأثیری ندارد.



۳- اثر HBr : چنان‌که قبلاً دیده شد، برمید ئیدروژن اتانل را به‌برمید اتیل‌تبدیل‌می‌کند ولی برفنل اثری ندارد.



$$C_2H_5OH + HBr \longrightarrow C_2H_5Br + H_2O$$

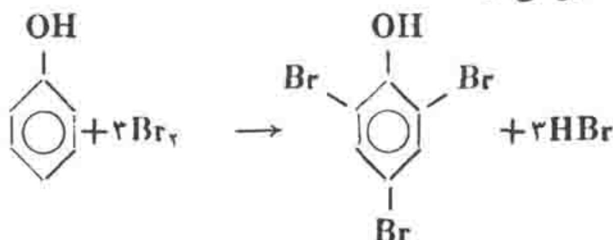
۴- اثر $FeCl_3$: محلول خنثی کلرید آهن (III) با محلول فنل درآب به‌رنگ بنفش پر رنگ درمی‌آید. کلریدآهن بااتانل رنگی پدید نمی‌آورد.

باتوجه به‌آزمایشهای فوق وآزمایشهای دیگر، می‌توان گفت که به‌طورکلی، قدرت اسیدی فنل بیش ازقدرت اسیدی اتانل است. بالاتر بودن قدرت اسیدی فنل را نسبت به‌اتانل‌می‌توان به‌اثرحلقه بنزنی نسبت داد. زیرا حلقه بنزنـی دراین مورد خـاصیت الکترون گیرنده دارد و الکترون‌های اکسیژن عامل (OH) را به‌سمت خود می‌کشد. در نتیجه اکسیژن که مقداری از تراکم الکترونی خود را به‌حلقه بنزنی داده است، درصدد است که الکترونهای پیوند O — H را به‌سمت خود جذب کند. بنابراین پیوند O — H درفنل بیشترازپیوند O — H درالکل‌قطبی خواهد بود. بااین ترتیب فنل هنگام حل شدن درآب آسان‌تر یونیزه می‌شود واسیدیته بیشتری نشان می‌دهد.

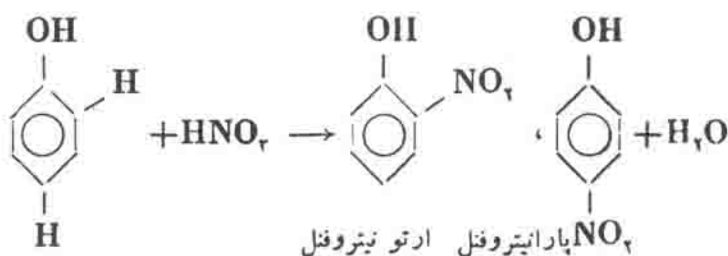
حلقهٔ بنزنی درفنل نیز مانند خود بنزن تحت تأثیر معرف‌های الکتروفیل قرار می‌گیرد. منتها درمورد فنل، عامل OH باعث افزایش فعالیت حلقه بنزنی می‌شود. بدین‌جهت موادی که بنزن را تحت تأثیر قرارمی‌دهند، خیلی آسان‌تر بافنل عمل می‌کنند.

به‌یادداریدکه گروه موجود برروی حلقه‌بنزنی، گروه‌دوم را به‌محل‌های بخصوصی هدایت می‌کند. درمورد فنل، گروه OH گروه بعدی را بیشتر بمحل‌های ارتو وپارا هدایت می‌کند. بدین جهت گروه OH جزو هدایت‌کننده‌های ارتو وپارا به شمارمی‌رود. اثراین‌نوع هدایت‌ـ کنندگی درواکنش‌های زیر دیده می‌شود.

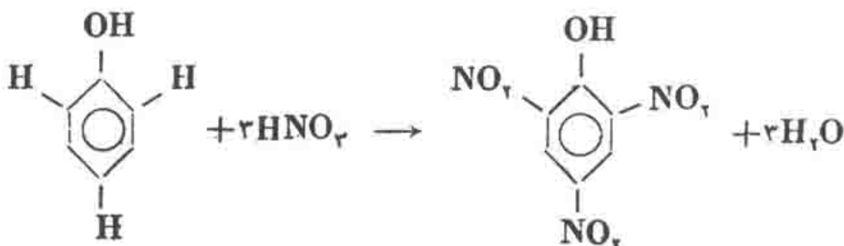
۱- اثربرم : اگر مقداری‌آب برم را به محلول آبی فنل بیافزاییم ، رسوب سفید رنگ ۲ ، ۴ ، ۶ـ تری‌برموفنل ته‌نشین می‌شود.



۲- **نیتراسیون :** اسید نیتریك رقیق در دمای معمولـی بر فنل اثـر می‌کند و مخلوطی از ارتونیتروفنل و پارانیتروفنل تشکیل می‌شود.



اگر در نیتراسیون‌فنل از اسیدنیتریك غلیظ استفاده شود ، سه گروه نیترو (NO_2) برروی حلقه در محلهای‌ارتووپارا می‌نشینند و ترکیبی موسوم به‌اسید پیکریك‌یا ۲ ، ۴، ۶ ــ تری‌نیتروفنل به‌دست می‌آید.



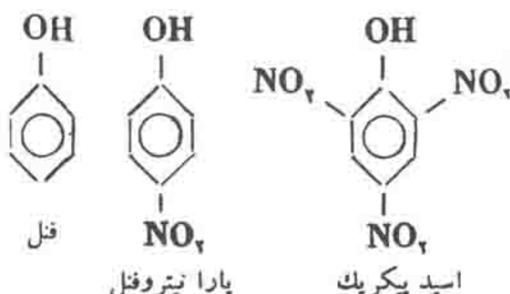
اسیدیته اسید پیکـریك خیلی بیشتر از اسیدیته فنل است . زیـرا چنان‌که قبلاً دیده شد، گروههای نیترو خاصیت الکترون‌گیرنده دارند و قرارگرفتن سه‌گروه نیترو برروی حلقه بنزنی در تری‌نیتروفنل باعث می‌شود که تراکـم الکترونی پیوند $O-H$ بیش ازپیش از ئیدروژن دور و به اکسیژن نزدیك شود و درنتیجه جداکردن یك پروتون (H^+) از آن آسان‌ترگردد. (خاصیت اسیدی در ۲ ، ۴ ، ۶ــ تری‌نیتروفنل بـه اندازه‌ای قابل توجه است‌که آنرا اسیدــ پیکـریك (picric acid) می‌نامند).

اسید پیکریك و نمکهای‌آن قابل انفجار هستند و بدین‌جهت باید اسید پیکریك را زیرآب نگهداری کـرد (این اسید درآب‌کم حل می‌شود) . نگهداری مقادیرکم آن به صورت خشك خطرناك نیست .

پرسش۱- سه مقدار K_A (ثابت تفکیك اسید)برابر:

$$K_{A_3}=1/3\times10^{-10} \text{ ، } K_{A_2}=6\times10^{-1} \text{ ، } K_{A_1}=6/5\times10^{-8}$$

در دست است. کدام K_A را به‌کدام‌یك از سه ترکیب صفحهٔ بعد نسبت می‌دهید؟



پرسش۲- اگر یکی‌از ئیدروژن‌های حلقه بنزنی را در تولوئن (متیل بنزن) بوسیله گروه OH جانشین سازیم ، فنلی به دست می‌آیدکه آنرا کرزول (cresol) می‌نامند . فرمول گسترده ایزومرهای کرزول را بنویسید و آنها را نامگذاری کنید. با توجه به اینکه گروه متیل الکترون دهنده است، اسیدیته فنل بیشتراست یا اسیدیته کرزول ؟ علت را بیان کنید. آیا برای کرزول ایزومر یا ایزومرهای دیگری که حلقه بنزنی‌داشته باشد می‌توان درنظرگرفت؟ چه‌نام یا نامهایی برای‌آنها پیشنهاد می‌کنید؟

۴- اتر اکسیدها:

معمولا اتراکسید را ترکیبی‌می‌دانیم که درآن یك اتم‌اکسیژن با دو گروه الکیل در ارتباط است $(R-O-R)$.

قبلاً با فرمول ساختمانی دی‌متیل‌اتر $(CH_۳-O-CH_۳)$ آشنا شده‌ایم. این ترکیب با اتانل $(CH_۳-CH_۲-OH)$ ایزومراست ولی به‌هیچ وجه خواص‌اتانل را ندارد. برای مثال موارد تفاوت زیر را یادآور می‌شویم.

۱- سدیم بردی‌متیل اتر اثری ندارد.

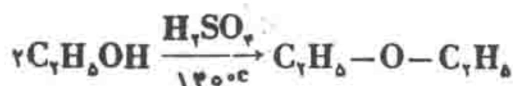
۲- دی‌متیل اتر در ۲۴- درجه می‌جوشد.

۳- دی‌متیل اتر درآب خیلی کم حل می‌شود.

به یاد داریدکه علت‌این تفاوتها را در وجود عامل OH در اتانل دانستیم.

دی‌اتیل اتر- $C_۲H_۵-O-C_۲H_۵$

قبلاً در بررسی خواص اتانل اشاره شدکه چنانچه اتانل را با اسید سولفوریك غلیظ تا حدود ۱۴۰ درجه‌گرم‌کنند ، و مقدار الکل‌نسبت به اسید سولفوریك زیاد باشد ، یك مولکول آب از دو مولکول الکل جدا می‌شودوترکیبی به نام دی‌اتیل اتر بدست می‌آید.



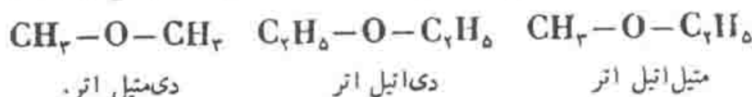
$$۲C_۲H_۵OH \xrightarrow[۱۴۰°c]{H_۲SO_۴} C_۲H_۵-O-C_۲H_۵$$

دی‌اتیل‌اتر، مایعی است بی‌رنگ با بویی مطبوع ولی نباید بخارات آنرا برای مدت طولانی تنفس کرد زیرا یکی‌از بیهوش‌کننده‌های قوی است. اتر بسیار فرار است و در ۳۴/۵ درجه می‌جوشد، کمی درآب حل می‌شود ولـی به‌هرنسبت در اتانل محلول است، بسیاری از مواد آلی را درخود حل می‌کند و بنابراین یکی از حلالهای مهم درشیمی‌آلی به‌شمار می‌رود دی‌اتیل اتر به‌آسانی مشتعل‌می‌شود و مخلوط آن با اکسیژن یا هوا به‌طور خطرناکی در برابر شعله منفجر می‌شود.

هر گاه دی‌اتیل‌اتر برای مدتی طولانی در برابر اکسیژن هوا و نور قرارگیرد، مقداری از آن به‌پراکسید[1] تبدیل‌می‌شودکه‌ترکیبی‌است‌ناپایدار بانقطه جوش بالاترازخود اتر. درنتیجه وقتی اتررا تقطیرمی کنند، چنانچه‌احتیاطهای لازم رعایت نشده‌باشد، باقیمانده تقطیر که محتوی مقدار زیادی پراکسید است، با شدت زیاد منفجر می گردد. بدین‌جهت لازم است که اتـر را در شیشه‌های تیره رنگ و دربسته و پرنگهداری کرد[2].

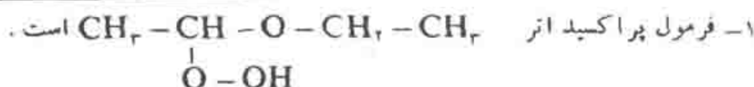
نام‌گذاری اترها:

۱ـ روش معمولی: ابتدا نام دوگروه الکیل متصل به اکسیژن را ذکر می کنند و درآخر لفظ اتر می‌آورند. اگردو گروه الکیل مشابه باشند، ازکلمه «دی» استفاده می کنند. مانند:

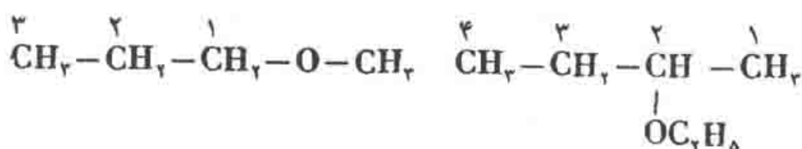


متیل‌اتیل اتر　　　دی‌اتیل اتر　　　دی‌متیل اتر.

۲ـ در روش ایوپاك گروه‌الکیلی راکه زنجیر کربن‌بلندتر دارد، به‌عنوان ئیدروکربن اصلی انتخاب می کنند وگروه الکیل‌دوم را همراه با اکسیژن متصل به‌آن به عنوان شاخه فرعی‌درنظر می گیرند. این‌گروه الکیل و اکسیژن متصل به آن را به‌طورکلی گـروه الکوکسی $RO-$ می‌نامندکه در موارد اختصاصی مانند CH_3O-، متوکسی و در C_2H_5O- اتوکسی نام می گیرد. محل‌گروه الکوکسی برروی زنجیر اصلی با شماره‌ای مشخص می‌شود. به مثالهای صفحهٔ بعد توجه کنید:

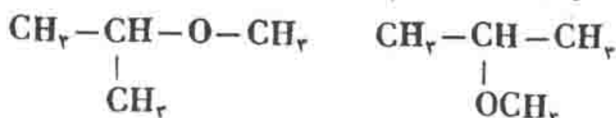
۱ـ فرمول پراکسید اتر  است.

۲ـ وجود پراکسید را در اتر به‌کمك رنگ‌آبی‌که در نتیجه افزودن مقداری محلول‌اسیدی یدید پتاسیم و چند قطـره چسب نشاسته حاصل می‌شود، تشخیص می‌دهند. پراکسید موجود در اتر را می‌توان با اضافه‌کردن مقداری محلول سولفات‌آهن (II) به‌آن و بهم‌زدن مخلوط تجزیه کرد و ازبین برد.



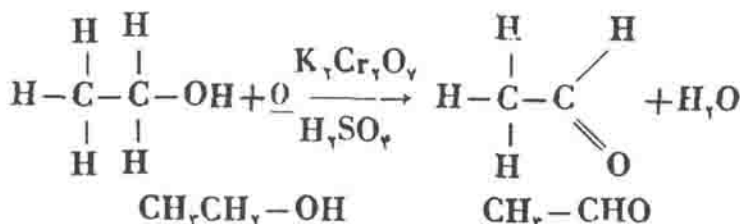
۱ـ متوکسی پروپان ۲ـ اتوکسی بوتان

پرسش: به دو فرمول زیر توجه کنید . چه نام یا نامهایی را در این مورد پیشنهاد می کنید؟



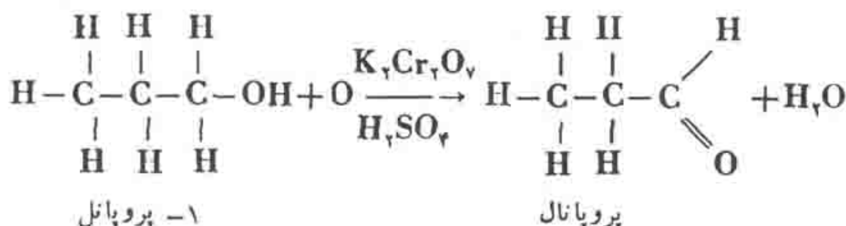
هـ الدئیدها و ستن‌ها (Aldehydes و Ketones)

دیدیم که اتانل به‌وسیله اکسیدکننده‌هایی چون مخلـوط اسید سولفوریك و دی‌کـرومات پتاسیم اکسید می‌شود و ترکیبی به‌نام استالدئید تولید می کند.



به‌طورکلی موادی که دارای عامل $-C\langle^{H}_{O}$ باشند آلدئید نامیده می‌شوند.

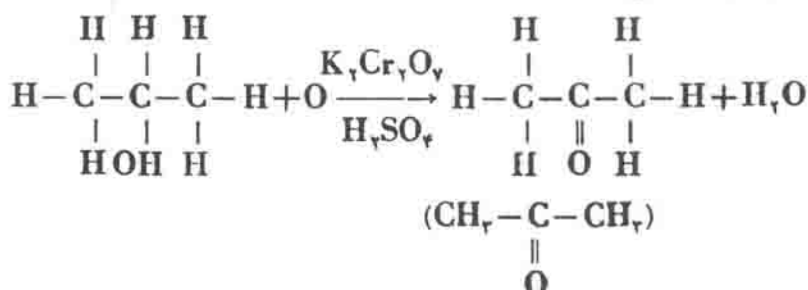
اتانل یك الکل نوع اول است و در اثـر اکسیداسیون بـه یك آلدئید تبدیل می‌شود. این خاصیت را سایر الکل‌های نوع اول نیز از خود نشان می‌دهند ، مثلاً چنانچه ۱ـ پروپانل را اکسیدکنیم ، ترکیبی به‌نام پروپانال نتیجه می گردد.



۱ـ پروپانل پروپانال

اگـر در ایـن عمل از ۲ـ پروپانل که یك الکل نـوع دوم است ، استفاده شود ، استن (یاپروپانون) به‌دست می‌آید. به طورکلی هرگاه عامل $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ به‌دو بنیان الکیل متصل باشد،

ماده حاصل ستن نامیده می‌شود.



ملاحظه می‌شود که پروپانال واستن (همچنین‌سایرالدئیدها وستن‌ها) دارای گروه



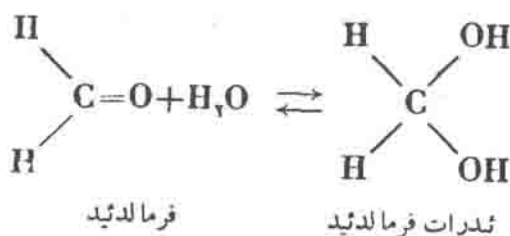
هستند که گروه کربنیل نامیده می‌شود. بنابراین انتظار می‌رود که خواص مشترکی بین آنها حکمفرما باشد.

ویژگیهای گروه کربنیل: برای بررسی خواص الدئیدها وستن‌ها ابتدا بایدبا ویژگیهای گروه کربنیل آشنا شویم. همان‌طور که قبلا دیده شده در گروه کربنیل، اکسیژن با یك پیوند دوگانه به کربن متصل شده است. بنابراین گروه کربنیل یك گروه سیر نشده است و می‌تواند در واکنش‌های افزایشی شرکت کند. اگر پیوند دوگانه $C=O$ را از نظر استحکام با پیوند دوگانه $C=C$ در آلکن‌ها مقایسه کنیم[1]، خواهیم‌دید که پیونددوگانه در گروه کربنیل محکم‌تر است (انرژی پیوندی گروه کربنیل درحدود ۱۷۹ کیلوکالری و انرژی پیوندی پیوند $C=C$ در حدود ۱۴۶ کیلوکالری برمول است). درنتیجه انتظار می‌رود که ترکیبی که دارای گروه کربنیل است مشکل‌تر از ئیدروکربن اتیلنی در واکنش شرکت کند. با وجود این، برخلاف انتظار، فعالیت گروه کربنیل در برابر مواد شیمیایی گوناگون، به‌طور کلی بیش از فعالیت پیوند دوگانه $C=C$ است.

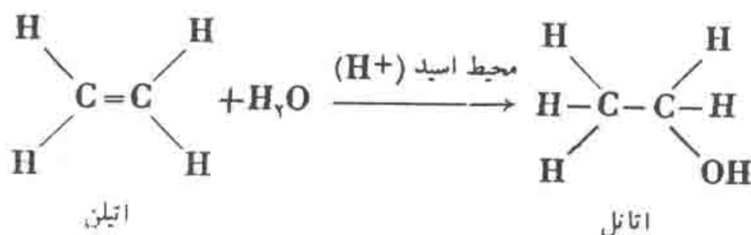
برای مثال می‌توان اثر آب را بر فرمالدئید واتیلن با یکدیگر مقایسه کرد.

آب در شرایط معمولی به آسانی و با سرعت با فرمالدئید در واکنش افزایشی شرکت می‌کند. درصورتیکه واکنش افزایش آب با اتیلن فقط درحضور کاتالیزورها امکان‌پذیر است.

۱ــ جدول انرژی پیوندهای شیمیائی ضمیمه آخر کتاب است.



فرمالدئید   ئیدرات فرمالدئید



اتیلن   اتانل

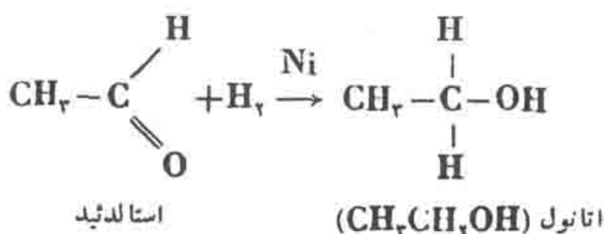
برای توجیه این مطلب می‌توان گفت که چون الکترونگاتیوی اکسیژن از کربن بیشتر است، در گروه کربنیل، اتم اکسیژن ابر الکترونی پیوند $C=O$ را به سمت خود جذب می‌کند.

درنتیجه گروه کربنیل به صورت $\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$ قطبی می‌شود و می‌تواند از سر منفی آن یعنی اکسیژن تحت‌تأثیر الکتروفیل‌ها (گروههایی که می‌توانندیک‌جفت الکترون بپذیرند مانند H^+) و سرمثبت در کربن نیز تحت تأثیر نوکلئوفیل‌ها (گروههایی که می‌توانند یك جفت الکترون را در اختیار گذارند مانند OH^-) قرار گیرد.

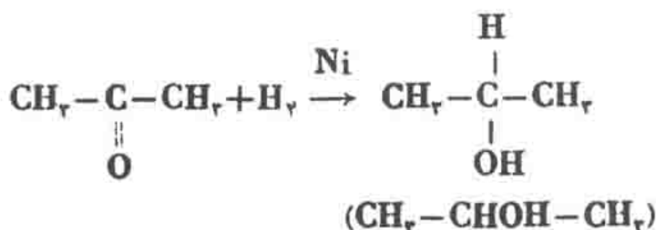
بررسی برخی‌خواص آلدئیدهاوستن‌ها با تأکید براستالدئیدواستن

تشابه خواص گروه کربنیل در الدئیدهاوستن‌ها:

۱- اثرئیدروژن - ئیدروژن گازی در برابر کاتالیزور بر گروه کربنیل در آلدئیدهاوستن‌ها افزوده می‌شود . درمورد الدئیدها یك الکل نوع اول و در مورد ستن‌ها ، یك الکل نوع‌دوم به دست می‌آید.

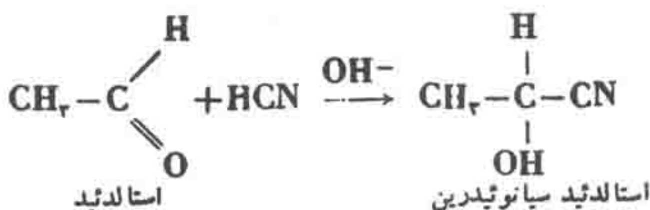


استالدئید   اتانول (CH_3CH_2OH)



پروپانون(استن)　　　　　　　۲- پروپانل

۲- اثر HCN - سیانید ئیدروژن در برابر کاتالیزورهای بازی ، الدئیدهاوستن‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد و آنها را به ترکیباتی‌موسوم به سیانوئیدرین[1] (دارای عوامل CNوOH) تبدیل می کند ، سیانوئیدرین‌ها در سنتز سایر مواد آلی مورد استفاده قرار می گیرند.



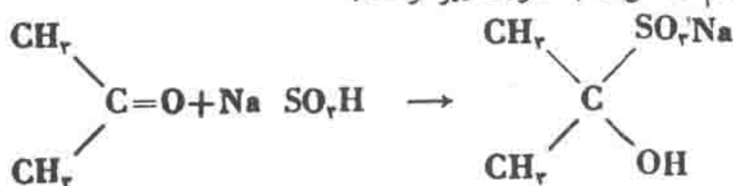
تمرین: معادله اثر سیانیدئیدروژن را براستن بنویسید.

۳- اثرسولفیت ئیدروژن سدیم

آزمایش:

ابزار و مواد مورد نیاز : لوله‌آزمایش ، استن ، محلول غلیظ سولفیت ئیدروژن سدیم.

۱ cc استن را در لوله آزمایش بریزید و درحدود ۳ cc محلول غلیظ سولفیت ئیدروژن سدیم به آن اضافه‌کنید . رسوب سفید رنگی تشکیل می‌شود . اگـر لوله آزمایش را سردکنید تقریباً تمام محتویات آن به جامد تبدیل می‌شود . می توان واکنش انجام یافته میان سولفیت ئیدروژن سدیم و استن را به صورت زیر نوشت :



این‌آزمایش با استالدئید نیز انجام پذیراست ولی چون قابلیت حل‌شدن ماده حاصل‌درآب نسبتاً زیاد است ، ممکن است رسوب تشکیل نشود.

تمرین : فرمول‌معادله‌واکنش‌استالدئید رابامحلول‌بسیارغلیظ‌سولفیت‌ئیدروژن سدیم بنویسید .

۱- سیانوئیدرین(Cyanohydrin) .

تفاوت خواص الدئیدها و ستن‌ها:

چون گروه کربنیل درالدئیدها به‌یك اتم ئیدروژن ویك گروه الکیل متصل است ولی در ستن‌ها با دو گــروه الکیل ارتباط دارد ، بدین جهت الدئیدها خواصی از خود نشان می‌دهند که در ستن‌ها مشاهده نمی‌شود . برای مثال:

۱- اثر نیترات نقره امونیاکی:

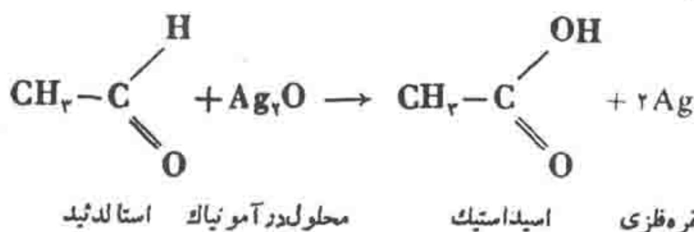
آزمایش: ابزار و مواد مورد نیاز : لوله‌آزمایش ، محلول نیترات نقره ، محلول سود ، محلول امونیاك ، فرمل (فرمالین).

در یك لوله آزمایش‌کاملا تمیز درحدود ۵^{cc} محلول نیترات نقره بریزید و چند قطــره محلول رقیق سود به‌آن بیافزایید . قطره قطره محلول رقیق امونیاك درلوله آزمایش بریزید تا رسوب تشکیل یافته حل‌شود . درحدود ۲ تا ۳ قطره محلول‌فرمل در لوله‌آزمایش بریزید. پس از چنددقیقه بدنه لوله‌آزمایش، به‌صورت‌آیینه درمی‌آید . انجام دادن این‌آزمایش با استالدئید نیز امکان‌پذیر است.

اگر آزمایش فوق را در یك شیشه ساعت انجام دهید ، یك‌آیینه محدب به‌دست می‌آید. و هر گاه از یك تیغه شیشه‌ای‌کاملا تمیز استفاده کنید، آیینه‌مسطح به دست می‌آید (بــرای آن‌که مایع درسطح شیشه باقی بماند دورتا دور لبهٔ آن را با خمیرمجسمه‌سازی بگیرید).

محلول امونیاکی نیترات نقره می‌تواند آلدئید را در دمای معمولی به اسیدهای مربوطه اکسید کند . در این واکنش یون نقره احیا می‌شود و به‌صورت نقره فلزی روی جدار شیشه‌کاملا تمیز می‌نشیند و تشکیل‌آیینه می‌دهد.

به‌کمك این واکنش می‌توان آلدئید را از ستن تمیز داد . برای‌آسانی بیان می‌توان‌فرض کرد‌که محلول نیترات نقره‌آمونیاکی[۱] شامل اکسید نقره محلول است. بنابراین معادله واکنش به‌صورت زیر درمی‌آید.



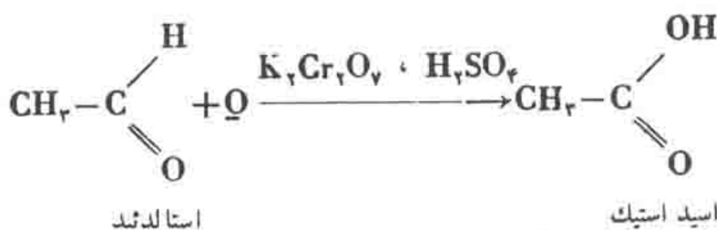
۲- اثر اکسیدکننده‌های قوی:

الدئیدها به آسانی اکسید می‌شوند ولی ستن‌ها در برابر اکسیدکننده‌ها مقاومت‌می کنند و

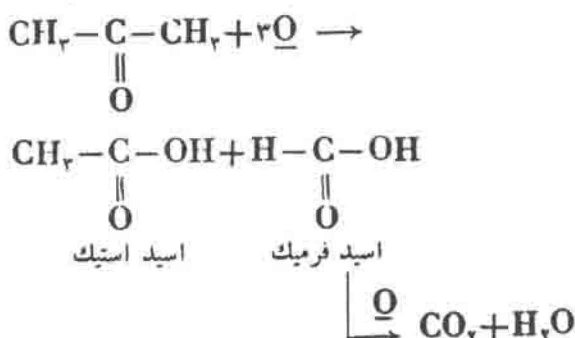
۱ــ می‌توان فرمول این ماده را به‌صورت $Ag(NH_3)_2^+NO_3^-$ نوشت.

به سختی اکسید می‌شوند . همان‌طور که در بالا گفته شد ، اکسید نقره‌آمونیاکی، الدئیدها را اکسید می‌کند ولی برستن‌ها بی‌تأثیر است.

اگر ازاکسیدکننده‌های قوی‌تر مانند مخلوط اسیدسولفوریك و دی‌کرومات‌پتاسیم استفاده کنیم، آلدئید به‌اسید مربوط اکسید می‌شود. معمولا تعداد اتمهای کربن در اسید حاصل برابر تعدادآن درآلدئید اولیه است.



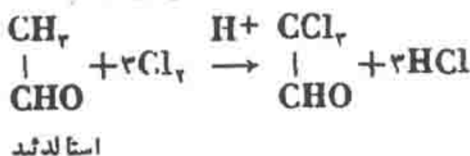
ازاکسیداسیون استن‌دراین‌شرایط،اسیداستیك‌همراه‌بادی‌اکسیدکربن‌وآب تشکیل می‌شود.



همان‌طور که در این واکنش نشان داده شده است، ابتدا اسید فرمیك به‌دست می‌آید که چون احیاکننده است چرا ؟ به‌نوبه خود اکسید می‌شود و به CO_2 و H_2O تبدیل می‌گردد.

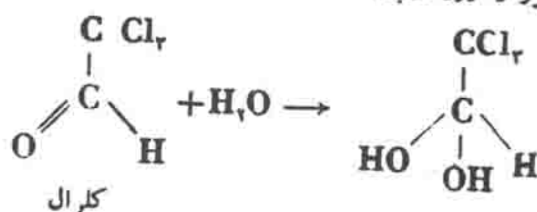
۳- مطابق آزمایشهای قبلی، آلدئید معرف شیف را ارغوانی می‌کند. از بین ستن‌ها فقط استن این خاصیت را ازخود نشان می‌دهد وسایر ستن‌ها برآن بی‌تأثیرند.

اثر کلر : اثر کلر برآلدئیدها و ستن‌ها تا حدود زیادی شبیه یکدیگر است چنانچه گاز کلر را از درون استالدئید یا استن عبور دهند ، در حضور کاتالیزورهای اسیدی یا بازی، ئیدروژن‌های گروه متیل، یکی بعد از دیگری بــه وسیله اتم‌های کلر جانشین می‌شوند . در مورد استالدئید، مطابق فرمول زیر، تری‌کلرواستالدئید یا کلرال تشکیل می‌گردد.

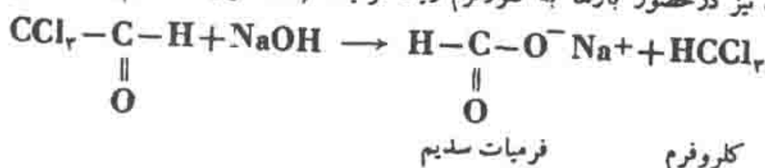


کلرال مایعی است با بوی بسیار تند که در ۹۸ درجه می‌جوشد. باآب به‌ئیدرات کلرال

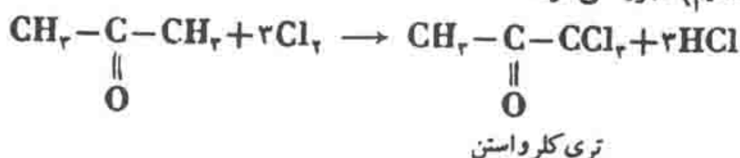
تبدیل می‌شود که جامدی است متبلور و زود ذوب:

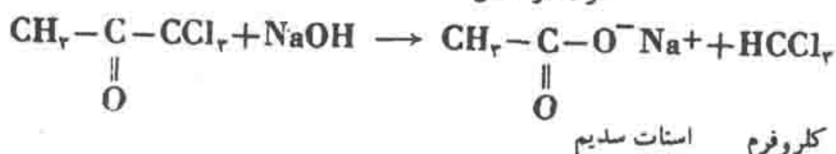


کلرال نیز درحضور بازها به کلروفرم و یك فرمیات (مثلاً فرمیات سدیم) تجزیه می‌شود.

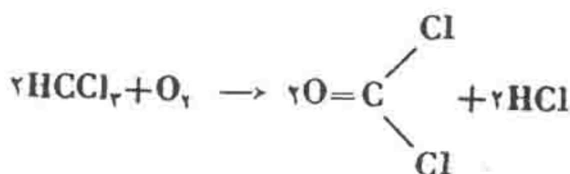


اگر واکنش کلراسیون استن درحضور کاتالیزورهای بازی صورت گیرد، وقتی تری کلرو-استن تشکیل شد، تحت تأثیر باز موجود در محیط به‌ترکیبی موسوم به کلروفرم و یك استات (مثلاً استات سدیم) تجزیه می گردد.





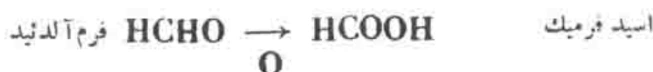
معمولا ازاین واکنش‌ها برای تهیه کلروفرم استفاده می‌شود. کلروفرم مایعی است بی‌رنگ که در ۶۱ درجه می‌جوشد. تنفس بخارات آن بسرعت بیهوشی می آورد ومقدارزیادآن کشنده است، عملا درآب حل نمی‌شود ولی در حلالهای آلی محلول است، برای مواد چربی وموم‌ها حلال بسیارخوبی است، دربرابر نور به‌کندی بوسیله اکسیژن هوا اکسید می‌شود و به‌ترکیبی موسوم به فسژن (یاکلریدکربنیل) تبدیل می گردد.



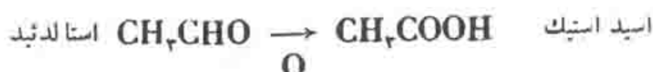
چون فسژن گازی است بسیارسمی، کلروفرم مورد استفاده درپزشکی را، در شیشه‌های پر با رنگ تیره نگهداری می کنند.

نامگذاری آلدئیدها و ستن‌ها

۱ــ درروش معمولی نام آلدئیدها را ازنام اسیدی که درنتیجه اکسیداسیون آلدئید بدست می‌آید می‌گیرند.

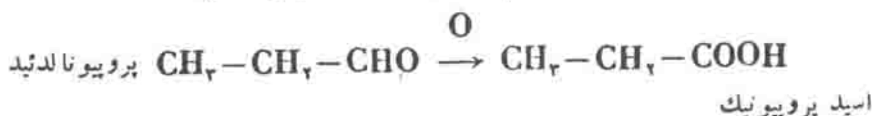


فرم‌آلدئید — اسید فرمیك

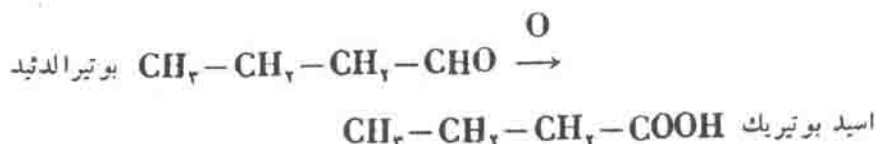


استالدئید — اسید استیك

همان طور که دیده می‌شود. کلمهٔ «اسید» و پسوند «یك» را ازنام اسید برمی‌دارند و به باقیمانده کلمه «آلدئید» میافزایند. نام دوهمولوگ بعدی بدقرار زیر است:



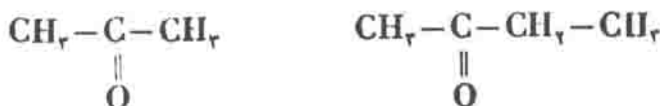
پروپیونالدئید — اسید پروپیونیك



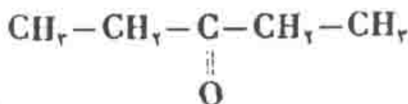
بوتیرالدئید — اسید بوتیریك

برای نامیدن ستن‌ها به روش معمولی، ابتدا نام گروههای الکیلی را که به گروه کربنیل متصل است ذکر می‌کنند و سپس کلمه «ستن» را اضافه می‌کنند. اگــر دو گروه الکیل مشابه باشد، ازپیشوند «دی» استفاده می‌شود.

به سه مثال زیر توجه کنید:



دی متیل ستن (استن) — متیل اتیل ستن

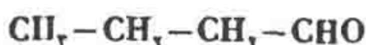


دی اتیل ستن

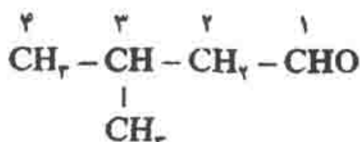
۲ــ در روش ایوپاك، برای نامیدن الدئیدها، ابتدا بلندترین زنجیر کربن داری را کــه شامل عامل آلدئیدی باشد، مشخص می‌کنند. این زنجیر کربن‌دار را از طرف عامل آلدئیدی $CHO-$ شماره می‌گذارند. ابتدا نام ئیدروکربنی راکه تعداد اتمهای کربن‌آن برابر تعداد اتمهای‌کربن زنجیراصلی درآلدئید باشد، ذکرمی‌کنند ودرآخر کلمه«آل» را اضافه می‌نمایند. اگر شاخه جانبی نیزوجودداشته باشد، محل‌آنرا بهوسیله شماره مناسب مشخص می‌کنند.



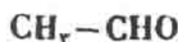
پروپانال



بوتانال

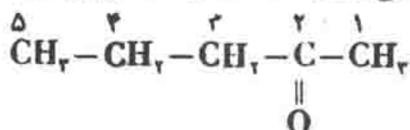


۳ـ متیل بوتانال

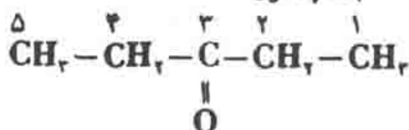


اتانال

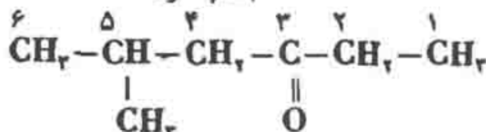
درمورد ستن‌ها. پس ازمشخص کردن بلندترین زنجیر کربن‌دار که شامل گروه کربنیل نیز باشد، آنرا ازجهتی که به‌گروه کربنیل (عامل ستنی) نزدیك‌تر باشد شماره می‌گذارند. ابتدا نام ئیدروکربن سیرشده‌ای راکه به‌اندازه ستن کربن داشته باشد، ذکر می‌کنند و در آخر لفظ «اون» میافزایند . محل عامل ستنی وشاخه‌های جانبی به‌وسیله عدد مناسب مشخص می‌شود مانند[1] :



۲ـ پنتانون

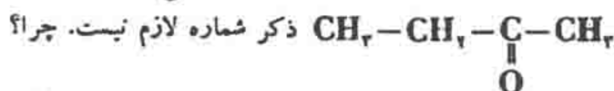


۳ـ پنتانون



۵ـ متیل ـ ۳ـ هگزانون

برای پروپانون به فرمول $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$  و بوتانون به فرمول



$CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$  ذکر شماره لازم نیست. چرا؟

پرسش ـ آیا ستنی که کمتر از سه اتم کربن داشته باشد، وجوددارد؟ چرا؟

درپایان باید توجه داشت که آلدئیدها وستن‌هایی که تعدادکربن مساوی دارند، ایزومرند. مثلا پروپانال CH_3-CH_2-CHO با پروپانون $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$  ایزومر است

---

۱ ـ در روش ایوپاك لفظ اون را بعد از شماره نیز ذکر می‌کنند مانند پنتان ـ۲ـ اون .

(فرمول مولکولی هر دو C_3H_6O است).

تمرین: گسترده ایزومرهای آلدئیدی وستنی C_4H_8O را بنویسید و آنها را نامگذاری کنید.

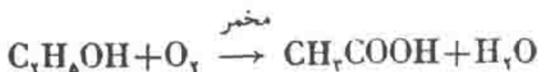
استن مایعی است بی‌رنگ، با بویی مطبوع که در ۵۶ درجه می‌جوشد و به هر نسبت در آب حل می‌شود. استن به عنوان حلال بسیاری از مواد آلی مورد استفاده قرار می‌گیرد (حلال لاك ناخن نیز استن است).

اسیدها، استرها

۶- اسید استیك یا جوهر سرکه CH_3COOH

سرکه معمولی محلول ۳ تا ۶ درصد اسید استیك است که با اندکی از مواد دیگر همراه است. سرکه از تخمیر محلولهای رقیق الکلی به‌دست می‌آید. به یاد دارید که الکل خود از تخمیر موادقندی به‌وجود می‌آید. در ایران برای تهیه سرکه از دانه‌های انگور یا تفاله‌ای که پس از گرفتن شیره انگور باقی می‌ماند و آثاری از مواد قندی دارد، استفاده می‌کنند. گاهی اوقات نیز از خرما برای تهیه سرکه استفاده می‌شود.

در هر یك از این موادکه برای تهیه سرکه به کار می‌روند ابتدا ماده قندی موجود در آن تخمیر می‌شود و به اتیل الکل تبدیل می‌گردد (تخمیر الکلی). این مرحله از تخمیر همانطور که می‌دانید به کمك مخمر آبجو که یك موجود بی‌هوازی است صورت می‌گیرد. بنابراین در اینجا نیازی به‌هوا نیست. درمرحله بعد الکل حاصل مجدداً به کمك مخمر دیگری که میکودرما- استی (بچه سرکه[1]) نامیده می‌شود، تخمیر شده و به‌سرکه تبدیل می‌گردد.



$$C_2H_5OH + O_2 \xrightarrow{\text{مخمر}} CH_3COOH + H_2O$$

این مخمر برخلاف مخمر قبلی هوازی است ونمی‌تواند دور ازهوا بهزندگی خودادامه دهد. به‌همین دلیل به‌هم‌زدن دانه های انگور یا مواد دیگر سرکه ساز باعث افـزایش سرعت تخمیر می‌شود.

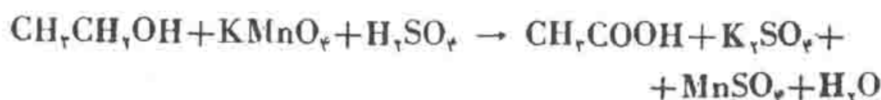
در روش سرکه سازی سریع، از بالای بشکه‌ای که درون آن از پوشال پرشده و به سرکه غلیظ آغشته است، محلول رقیق الکل وارد می‌کنند. این محلول ممکن است ازتخمیرموادقندی یا ازاثرآب براتیلن حاصل شده باشد. ازپایین بشکه نیزهوا می‌دمند. چون درسرکه غلیظ مخمر

۱- Micoderma Aceti . به زبان انگلیسی نیز Mother of Vinegar نامیده می‌شود.

وجوددارد، وقتی الکل درمجاورت آن قراربگیرد به کمك اکسیژن هوا به سرعت اکسید شده و به اسید استیك تبدیل می گردد.

اگردرصد الکل زیاد باشد، مخمرنمی تواند بهزندگی خود ادامه دهد و بههمین دلیل گاهی اوقات برای جلوگیری ازترش شدن شرابها، مقداری الکل بهآنها میافزایند.

همانطور که قبلا دیدهشد، اسیداستیك را نیز می توان ازاکسیداسیون اتانل به کمك اکسیدـ کنندههایی چون مخلوط دی کرومات پتاسیم و اسید سولفوریك یا مخلوط پرمنگنات پتاسیم و اسیدـ سولفوریك تهیه کرد.



$$CH_3CH_2OH + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow CH_3COOH + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

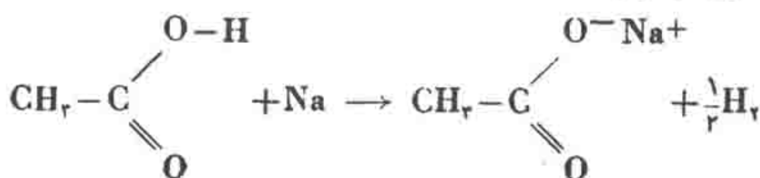
تمرین: ضرایب واکنش بالارا با استفاده از تغییر عدد اکسید اسیون عناصر اکسید شده و احیا شده تعیین کنید.

خواص اسید استیك:

اسید استیك مایعی است بیرنگ با بویی بسیار نافذ (در ۱۷ درجه منجمد میشود و در ۱۱۸ درجه میجوشد) ، به هرنسبت درآب حل میشود ، مزهآن ترش است، در برابر اکسیدـ کنندهها مقاومت می کند.

اثرسدیم: هرگاه اندکی اسید استیك یخیشکل (اسید استیك بدونآب یا گلاسیال **glacial**) را در یك بشر بریزیم و قطعه خیلی کوچك سدیم به آن بیافزاییم ، واکنشی انجام یافته و گاز ئیدروژن آزاد میشود.

این آزمایش نشان میدهد که در اسید استیك نیز مانند اتانول ، ئیدروژن قابل استخلاف با فلز وجود دارد . هرگاه این آزمایش بهصورت کمّی انجام بگیرد می بینیم که به ازای هرمول اسید استیك یك گرم ئیدروژن آزاد می گردد. بنابراین درهرمول اسید استیك یك اتم ئیدروژن قابل استخلاف وجود دارد . آزمایش و تحقیق نشان میدهد که اتم ئیدروژن قابل استخلاف مانند اتانول در عامل **OH** میباشد.

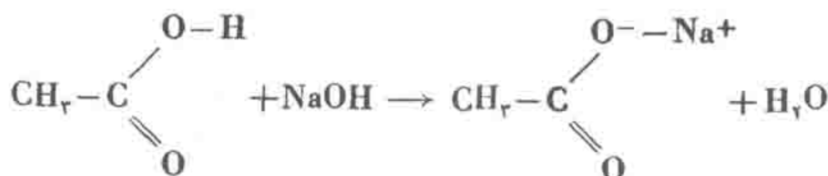


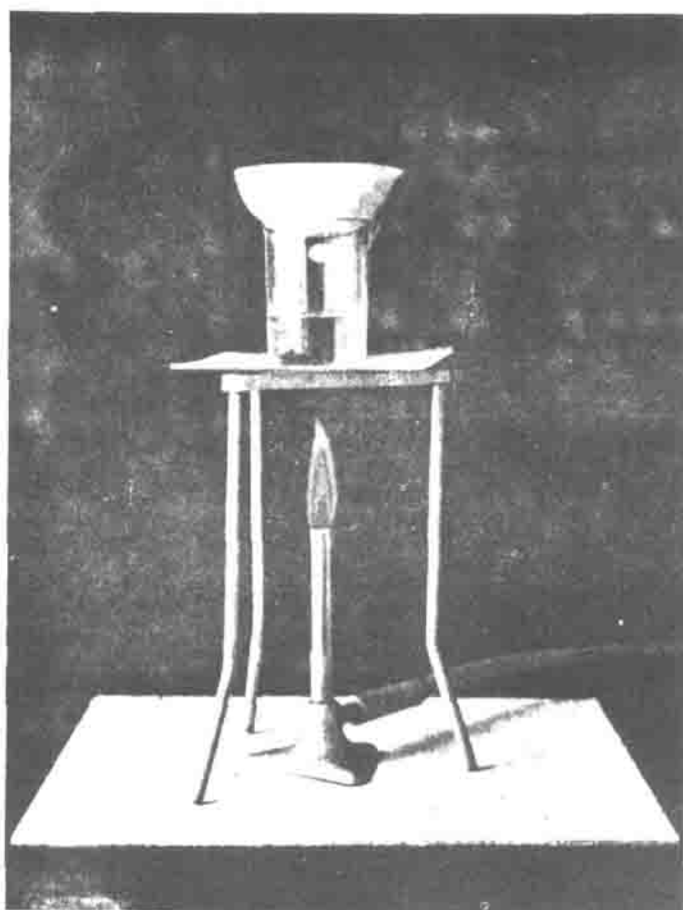
$$CH_3-C(=O)-O-H + Na \rightarrow CH_3-C(=O)-O^-Na^+ + \frac{1}{2}H_2$$

اثر ئیدروکسید سدیم: ابزار و مواد مورد نیاز: بشر، پی‌پت، میله شیشه‌ای، یك‌ظرف بـرای تبخیر، حمام آب‌گرم، کاغذ معرف‌یونیورسال (کاغذ **pH**)، اسید استیك، محلول سود. اندکی محلول‌ئیدروکسید سدیم دربشر بریزید و **pH** آن را اندازه‌بگیرید. به‌کمك پی‌پت قطره‌قطره اسید استیك به‌آن‌بیافزایید و با میله شیشه‌ای به‌هم بزنید. این عمل‌را آنقدر ادامه دهید تا موقعی که **pH** محلول به حدود ۷ برسد (برای اندازه‌گیری **pH** در هرلحظه، می‌توان قطره‌ای‌از محلول را روی تکه‌کاغذ معرف یونیورسال گذاشت و **pH** آن را تعیین‌کرد).

محتوی بشر را مطابـق شکل بـرروی حمام آب تبخیرکنید تا بلـورهای استات سدیـم تشکیل گردد.

واکنش اسیداستیك با ئیدروکسید سدیم به قرار زیر است:

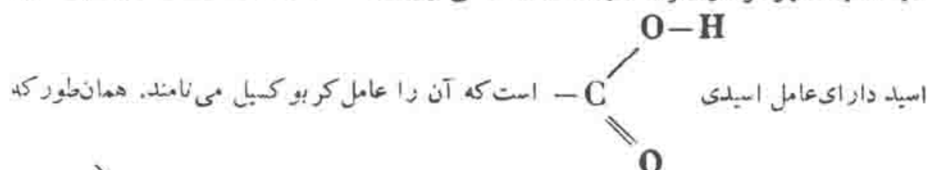




شکل ـ حمام آبی برای تبخیرملایم آب نمک

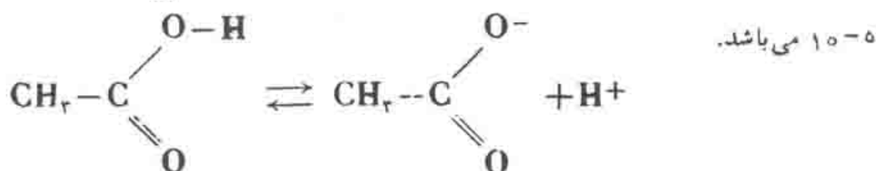
این آزمایش نشان می‌دهد که خاصیت اسیدی اسیداستیك از اتانول بیشتر است (اتانول با سود واکنشی نشان نمی‌دهد).

بررسی خاصیت اسیدی اسید استیك و توجیه آن: قبلاً با ترکیباتی چون اتانل و فنل آشنا شدیم که تاحدودی ازخودخاصیت اسیدی نشان می‌دهند. آزمایشهای فوق نشان دادکه خاصیت اسیدی در اسید استیك مشهودتر وقوی‌تر از آنها است. علت را می‌توان در ساختمان اسیداستیك جستجو کرد. این اسید دارای عامل اسیدی $-C(=O)OH$ است که آن را عامل کربوکسیل می‌نامند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، عامل کربوکسیل خود از دوعامل ئیدروکسیل $-OH$ و کربنیل $>C=O$ تشکیل شده است.



بنابراین انتظار می‌رودکه عامل اسیدی $-COOH$ نشان دهنده خواص عامل ئیدروکسیل (مانند الکل‌ها) و خواص عامل کربنیل (مانند الدئیدها وستن‌ها) باشد. این دوعامل به علت آن که خیلی بهم نزدیك می‌باشند . متقابلاً برروی یکدیگر اثر می‌گذارند و خواص یکدیگر را تغییر می‌دهند ؛ بطوریکه خواص گروه ئیدروکسیل و خواص گروه کربنیل در اسیداستیك با خواص الکل‌ها و ستن‌ها تفاوت دارد . با وجود این ، شباهتهایی نیز بین برخی خواص گروه‌ئیدروکسیل در اتانل بااسیداستیك همچنین گروه کربنیل درآلدئیدها و ستن‌ها با اسیداستیك وجود دارد.

می‌دانید که قوت اسیدی اسید استیك خیلی کمتر از اسیدهای معدنی مانند اسید کلریدریك، اسید پرکلریك ، اسید نیتریك و اسیدسولفوریك است . از سال پیش نیز به‌یاد داریدکه درجه تفکیك یونی اسید استیك در آب نسبتاً کوچك است و ثابت اسیدی (K_A) آن در حدود 10^{-5} می‌باشد.



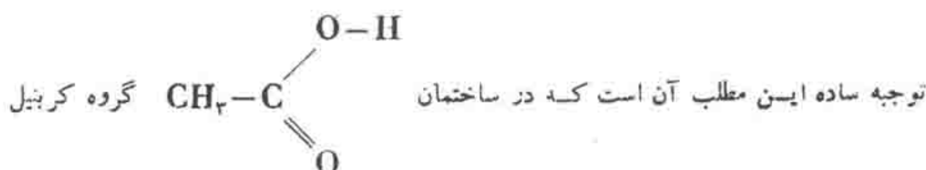
$$CH_3-C(=O)-OH \rightleftharpoons CH_3-C(=O)-O^- + H^+$$

$$K_A = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = 1/8 \times 10^{-5}$$

با وجود این ، قوت اسیدی اسیداستیك ، همان‌طور که گفته شد، خیلی بیشتر از اتانل است[1].

---

1 ــ ثابت اسیدی اسیداستیك در حدود 10^{10} مرتبه بزرگتر از ثابت اسیدی اتانل می‌باشد. زیرا K_A برای اسیداستیك درحدود 10^{-5} و برای اتانل درحدود 10^{-15} می‌باشد.



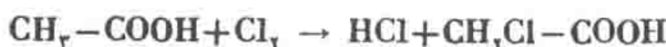
توجبه ساده ایـن مطلب آن است کـه در ساختمان $CH_3-C(-O-H)=O$ گروه کربنیل

به صورت $\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$ قطبی‌است. یعنی‌اتم کربن حامل‌مقداری بارمثبت و اتم اکسیژن حامل مقداری بارمنفی می‌باشد . بار مثبت‌موجود بر روی اتم کربن‌گروه‌کربنیل می‌تواند بیش‌ازپیش الکترونها را در پیوند $O-H$ که به نوبه خود به‌صورت $\overset{\delta-}{O}-\overset{\delta+}{H}$ قطبی‌می‌باشد،ازئیدروژن دور سازد و به اکسیژن نزدیك‌کند و بدین‌ترتیب مقدار بار مثبت موجود برروی ئیدروژن در گروه ئیدروکسیل افزایش می‌یابد . در این شرایط جدا شدن پـروتون (یون H^+) به‌وسیله مولکولهای‌آب یا مواد بازی آسان‌تر می‌گردد و قوت اسیدی بالا می‌رود .

اثـری را که گـروه کـربنیل برروی‌گروه ئیدروکسیل برجای می‌گذارد ، اثـرالقایی (Inductive effect) می‌نامند . هرگروهی که مانند گـروه کربنیل الکترونهای سایـر پیوندهای موجود در مولکول را به سمت خود جذب‌کند ، دارای «اثرالقایی منفی» است و با علامت $(-I)$ مشخص می‌شود . برعکس، گروههایی که الکترونها را از خود دور می‌سازنـد (مانندگروه متیل CH_3) ، دارای اثر القایی مثبت می‌باشد و این اثـر را با علامت $(+I)$ مشخص می‌کنند .

اثرکلر: اتمهای‌کلر می‌توانند جانشین ئیدروژنهای‌گـروهٔ متیل در اسید استیك بشوند . نـوع محصول عمل بستگی به مقدارکلر به‌کار رفته و شرایط عمل دارد .

اسید منوکلرواستیك



$$CH_3-COOH+Cl_2 \rightarrow HCl+CH_2Cl-COOH$$

اسید دی‌کلرواستیك



$$CH_2Cl-COOH+Cl_2 \rightarrow HCl+CHCl_2-COOH$$

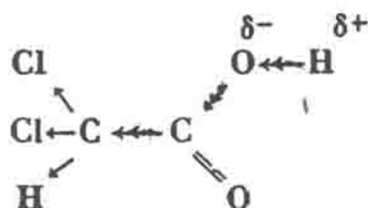
اسیدتری‌کلرواستیك



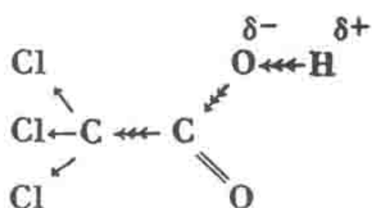
$$CHCl_2-COOH+Cl_2 \rightarrow HCl+CCl_3-COOH$$

جانشین‌کردن ئیدروژنهای‌گروه متیل در اسیداستیك به وسیله اتمهای‌کلـر ، قوت اسیدی گروه ئیدروکسیل‌را افزایش‌می‌دهد . زیرا اتمهای‌کلر به علت‌اثرالقایی‌منفی $(-I)$ ، الکترونها را از سایـر قسمتهای مولکول به سمت خود جذب می‌کنند و بدین‌ترتیب مقدار بار مثبت را

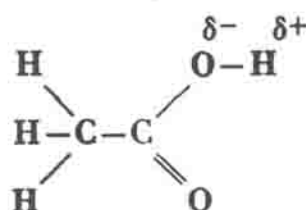
برروی ئیدروژن گروه ئیدروکسیل افزایش می‌دهند. همان‌طور که قبلاً دیده شد این اثرخاصیت اسیدی را بالا می‌برد. بدیهی‌است که اثرالقایی منفی سه اتم کلر بیش از دو اتم کلر و اثر القایی دواتم کلر بیش‌از یك اتم کلر می‌باشد. درنتیجه قوت اسیدی اسیدهای کلر و استیك، از خود اسید استیك بیشتر است و با زیاد شدن تعداد اتمهای کلر، افزایش می‌یابد.



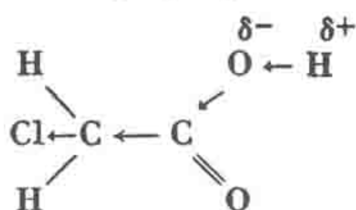
اسید دی‌کلرواستیك



اسید تری کلرواستیك



اسید استیك



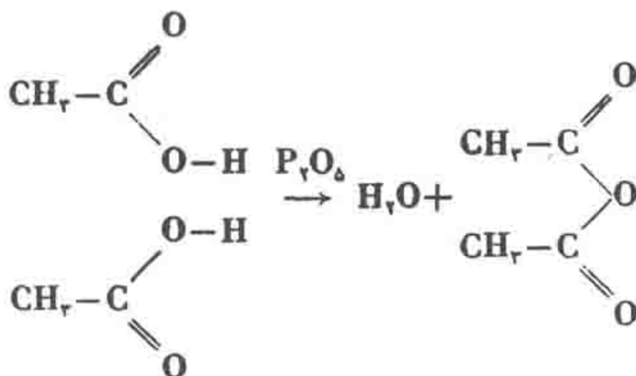
اسید منوکلرواستیك

تمرین: هریك از ثابتهای اسیدی زیر مربوط به‌کدامیك ازاسیدهای بالا می‌باشد؟

$K_A = ۱/۸ \times ۱۰^{-۵}$ و $۱/۳۶ \times ۱۰^{-۳}$ و $۵/۵۳ \times ۱۰^{-۲}$ و $۲/۳۳ \times ۱۰^{-۱}$

اثر مواد آبگیر:

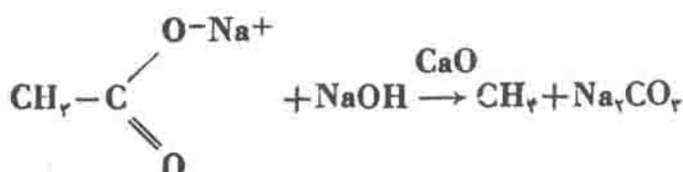
چنانچه ازدومولکول اسید استیك به وسیله موادآبگیر نظیر پنتوکسید فسفر P_2O_5، یك‌مولکول آب جدا سازیم، ترکیبی به‌نام انیدرید استیك بدست می‌آید:



اسید استیك　　　انیدرید استیك

حذف دی اکسیدکربن:

چنانچه نمك سدیم یا پتاسیم اسید استیك را با آهك سده (مخلوط CaO و $NaOH$) حرارت دهیم، دی اکسیدکربن ازدست می‌دهد و گاز متان متصاعد می‌شود.



محلول‌آبی استات سدیم یا استات پتاسیم دراثر الکترولیز نیز دی اکسیدکربن از دست می‌دهد و گاز اتان حاصل می‌شود. مکانیسم حذف دی اکسیدکربن دراین عمل رادیکالی است.

واکنش‌های انجام یافته در عمل الکترولیز را می‌توان به‌صورت زیرنوشت:

می‌دانیم که استات سدیم درآب یونیزه می‌شود ویونهای Na^+ و CH_3COO^- تولید می‌نماید.



آب نیز به‌مقدار بسیارکم یونیزه می‌شود ویونهای H^+ و OH^- تولید می‌نماید.



یونهای مثبت روانه قطب منفی (کاتد) و یونهای منفی روانه قطب مثبت (آند) می‌شوند. بنابراین یونهای Na^+ و H^+ دراطراف کاتد برای احیا شدن رقابت می‌کنند. از سال پیش به‌یاد دارید که تمایل یونهای H^+ برای گرفتن الکترون واحیاشدن خیلی بیشتر ازیونهای Na^+ می‌باشد (فلزسدیم درجدول پتانسیل اکسیداسیون خیلی بالاتر ازئیدروژن قراردارد و تمایل آن برای تبدیل شدن به‌یون بیشتراست). بنابراین یونهای H^+ درکاتد به‌صورت زیر احیامی‌شود.



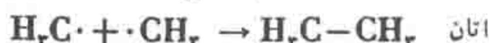
ازسوی دیگر، یونهای CH_3COO^- و OH^- روانه آند می‌شوند که یونهای استات درآند الکترون ازدست داده وبه‌رادیکال آزاد استات تبدیل می‌شوند.



رادیکال آزادحاصل CO_2 ازدست می‌دهد و به‌رادیکال‌آزاد متیل ($\cdot CH_3$) تبدیل می‌شود.



رادیکالهای آزاد متیل بهم می‌پیوندند ومولکول اتان را پدید می‌آورند.

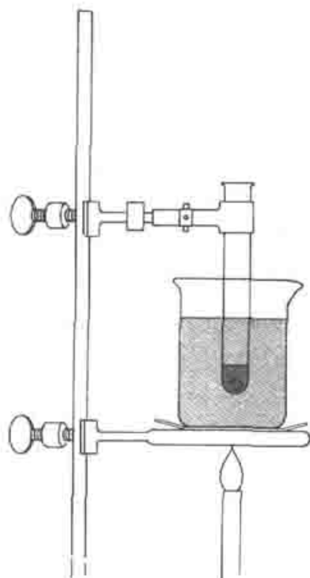


بنابراین درقطب منفی گاز ئیدروژن ودرقطب مثبت مخلوطی ازاتان ودی‌اکسیدکربن تولید می‌شود.

۷- استری شدن (Esterification)

آزمایش :

ابزار و مواد مورد نیاز: دستگاهی مطابق شکل، اسید استیك غلیظ (یـا گلاسیال)،

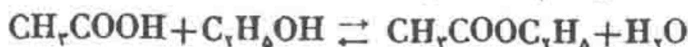


۱-پنتانول یا ۱- بوتانول، اسید سولفوریك غلیظ.

درحدود 2^{cc} اسید استیك بسیار غلیظ را درلوله آزمایش بریزید وهم حجمش پنتانول یا بوتانول به آن اضافه کنید. به بوی این مخلوط توجه کنید. با احتیاط در حدود 1^{cc} اسید سولفوریك غلیظ به لوله آزمایش بیفزایید. مخلوط را بههم بزنید و آن را درحمام آب گرم به ملایمت گرما دهید. پس ازچند دقیقه بهبوی ماده حاصل توجه کنید. چنانکه بوی مشخصی به مشام شما نرسید، مخلوط را در یك بشرکه در حدود 50^{cc} آب گرمدارد بریزید و مجدداً بو کنید.

بوی مطبوعی که بهمشام میرسد مربوط بهمادهٔ تولید شده ازواکنش اسید والکل است که استر (ester) نامیده میشود.

عمل «استری شدن» با سایر اسیدها وبا الکلهای دیگر نیز انجام پذیر است. مثلا در مورد اسید استیك واتانول واکنش انجام شده را میتوان بهصورت زیر نوشت:



$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

سرعت این واکنش بسیارکم است وهمانطورکه درآزمایش بالا ملاحظه شده برای زیاد کردن سرعت واکنش بهآن اسید سولفوریك میافزایند وآنرا حرارت میدهند.

واکنش استری‌شدن، یك واکنش تعادلی است ورابطه ثابت تعادل‌آن را می‌توان به‌صورت زیر نوشت :

$$K = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}$$

هر گاه عمل استری شدن فوق را بایك مول اسید استیك و یك مول اتانول شروع کنیم، آزمایش نشان می‌دهد که در ۲۵°C پس ازتولید $\frac{۲}{۳}$ مول استات اتیل، تعادل برقـرار می‌شود. بنابراین غلظت مواد موجود درمحیط عمل به‌صورت زیر خواهد بود:

$$[CH_3COOC_2H_5]=[H_2O]=\frac{۲}{۳} \text{ مول}$$

$$[CH_3COOH]=[C_2H_5OH]=۱-\frac{۲}{۳}=\frac{۱}{۳} \text{ مول}$$

$$K=\frac{\frac{۲}{۳}\times\frac{۲}{۳}}{\frac{۱}{۳}\times\frac{۱}{۳}}=۴$$

یعنی در ۲۵°C ثابت تعادل برای واکنش فوق برابر ۴ است.

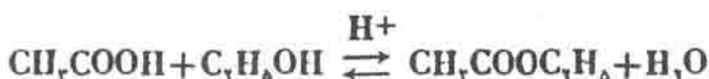
اثر عوامل مختلف برواکنش تعادلی استری شدن:

الف- اثردما : ازسال پیش به‌یاد دارید که ثابت تعادل واکنش‌ها با تغییردما تغییرمی‌کند، ولی آزمایش نشان می‌دهد که درواکنش بالا با افزایش دما فقط سرعت واکنش زیاد می‌شود ومقدار K تغییرقابل ملاحظه‌ای نمی‌کند. علت را می‌توان به‌این ترتیب توضیح داد که واکنش استری شدن با تغییرات انرژی چندانی همراه نیست. به عبارت دیگر واکنش استری شدن نه چندان گرماگیر و نه چندان گرمازاست. به همین علت‌تغییر دما تعادل را به‌طور مؤثری به‌راست یا چپ جا بجا نمی‌کند و برمقدار K آن اثری ندارد.

ب- اثرغلظت: به یاد دارید که تغییرغلظت تعادل را جابه‌جا می‌کند ولی برمقدار K اثرندارد. بنابراین، در واکنش‌تعادلی‌استری شدن نیزانتظار داریم که اگرمقدار یکی‌از مواد شرکت‌کننده در واکنش را افزایش دهیم مقدار مواد طرف مقابل‌آن افزایش یابد. مثلاً با زیادکردن مقدار اسید استیك ، مقدار استات‌اتیل نیز افزایش می‌یابدکه می‌توان با استفاده از K ، مقدار آنرا محاسبه نمود.

مثال : ۳ مول اسیداستیك و یك مول اتانـول را با مقداری اسیدسولفوریك روی هـم

می‌ریزیم. مقدار استر تولید شده را درحالت تعادل حساب کنید ($K=4$).



$$CH_3COOH + C_2H_5OH \xrightleftharpoons{H^+} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

هرگاه تعداد مولهای استر تولید شده را x فرض کنیم ، مقدار مولهای آب نیز با آن مساوی و برابر x خواهدبود. برای تولیداین مقدار استر، x مول اسیداستیك و x مول‌اتانول مصرف خواهد شد وتعداد مولهای باقی‌مانده این دو ماده در حالت تعادل به ترتیب $(3-x)$ و $(1-x)$ می‌باشد.

می‌دانیدکه ثابت تعادل برای واکنش فوق به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}=K$$

$$=\frac{x \times x}{(3-x)(1-x)}=4$$

$$4(3-4x+x^2)=x^2 \implies 12-16x+4x^2=x^2$$

$$3x^2-16x+12=0 \qquad x=\frac{8\pm\sqrt{64-36}}{3}$$

معادله بالا دارای جوابهای تقریبی ۰/۹ و ۴/۴ می‌باشد که فقط ۰/۹ را می‌توان قابل قبول دانست (چرا ؟) . یعنی در حالت تعادل ۰/۹ مول استر خواهیم داشت که مقدارآن از موردی که عمل‌را بایك مول اسید استیك و یك مول‌اتانول شروع کرده بودیم بیشتر است.

راه دیگر برای جابه‌جا شدن تعادل به‌سوی تهیه استر بیشتر،کم کردن مقدار آب یا استر تولید شده است . مثلاً با خارج‌کردن آب به کمك یك ماده آبگیر می‌توان مقدار استر تولید شده را افزایش داد.

عکس عمل استری شدن ، ئیدرولیز (Hydrolysis) نامیده می‌شود . چنان‌که واکنش نشان می‌دهد ، از ئیدرولیز استرها (واکنش‌استر باآب) ، می‌توان اسید و الکل به‌دست‌آورد. برطبق اصل لوشاتلیه برای پیشرفت واکنش ئیدرولیز، می‌توان مقدار استر یا آب را افزایش داد و یا به‌طریقی‌از مقدار اسید یا الکل‌کاست. مثلاً برای‌کاستن مقدار اسید ، ممکن است‌عمل ئیدرولیز را درمحیط قلیایی انجام داد.

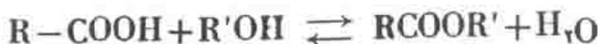
ب - اثرکاتالیزور: در آزمایش استری شدن ، دیدیم که از اسید سولفوریك غلیظ به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود . سرعت واکنش استری شدن بدون استفاده از کاتالیزور به قدری کم است که حتی در دمای بالا برقراری حالت تعادل ممکن است ماهها طول بکشد.

درقدیم تصور می کردند که اسید سولفوریك غلیظ در این واکنش بعنوان یك ماده آبگیر عمل کرده و برطبق اصل لوشاتلیه با خارج کردن آب، باعث می‌شود که مقدار استرافزایش یابد. ولی اگر اسید سولفوریك فقط نقش یك ماده آبگیر را داشت باید ازپیشرفت واکنش ئیدرولیز جلوگیری می کرد . درحالی که عملاً اگر استات اتیل و آب رازوی‌هم بریزیم سرعت واکنش ئیدرولیز بسیارکم است. ولی با افزودن اسید سولفوریك سرعت واکنش افزایش می‌یابد.

آزمایشهای مختلف نشان می‌دهد که OH — موجود در عامل اسیدی و H موجود درعامل الکلی با یکدیگر تولید آب کرده‌اند .

دلائلی برای اثبات پیدایش آب از OH اسید و H الکل:

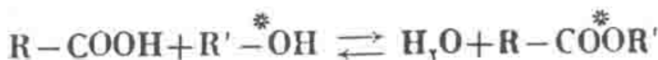
دیدیم که از واکنش یك اسید با یك الکل، استر و آب پدید می‌آید.



$$R-COOH+R'OH \rightleftarrows RCOOR'+H_2O$$

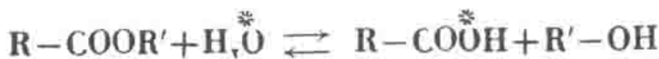
در ابتدا چنین به‌نظرمی‌رسد که در این واکنش ، مانندواکنش‌های خنثی‌شدن اسید به‌وسیله باز . ئیدروژن اسید با OH الکل ترکیب شود و آب تولید کند. شواهد و آزمایشهای زیر خلاف این‌نظر را ثابت می کند ومی‌رساند که OH اسید با H الکل آب بوجود می‌آورند.

الف ـ هرگاه استری شدن یك اسید را با الکلی از نوع اول که درآن به‌جای اکسیژن معمولی از یکی از ایزوتوپهای رادیواکتیو اکسیژن[1] به‌کار رفته است ، انجام دهیم ، آزمایش نشان‌می‌دهد که استرتولید شده دارای اکسیژن ایزوتوپ است وآب حاصل اکسیژن‌رادیواکتیو ندارد (به‌عبارت دیگر، جزء OH موجود درآب از الکل بوجود نیامده است).



$$R-COOH+R'-\overset{*}{O}H \rightleftarrows H_2O+R-CO\overset{*}{O}R'$$

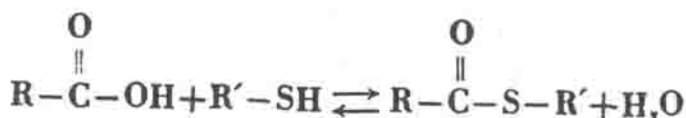
همچنین‌اگر ئیدرولیز یك‌استر الکل‌نوع اول را باآبی که دارای‌اکسیژن رادیواکتیو است انجام دهیم. آزمایش‌نشان می‌دهد که‌اسیدحاصل دارای‌اکسیژن رادیوآکتیواست (به‌زبان دیگر، جزء OH موجود درآب وارد ساختمان اسید شده است).



$$R-COOR'+H_2\overset{*}{O} \rightleftarrows R-CO\overset{*}{O}H+R'-OH$$

ب ـ هرگاه در استری شدن به جای‌الکل از ماده‌ای استفاده‌کنیم که به جای اکسیژن‌آن، گوگرد قرار گرفته باشد (این‌مواد تیول یا مرکاپتان نامیده می‌شوند) ، آزمایش نشان‌می‌دهد که در این عمل نیز H_2O تولید می‌شود و H_2S پدید نمی‌آید.

۱ـ در این‌گونه موارد معمولاازایزوتوپ O^{18} استفاده می‌شود و در فرمولها معمولاآن‌را به‌صورت $\overset{*}{O}$ نشان می‌دهند

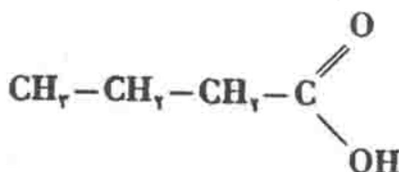


تمرین: واکنش استری شدن یك تیواسید $(R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-SH)$ را با یك الکل بنویسید.

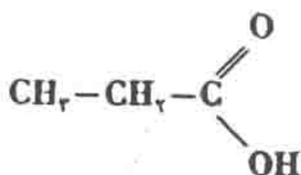
۸ـ هومولوگهای اسید استیك:

اسید فرمیك به فرمول $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ ساده‌ترین اسید آلی است. این اسید مایعی است با بویی بسیار نافذ (در ۸/۵ درجه منجمد می‌شود ودر ۱۰۰ درجه می‌جوشد). به هرنسبت درآب حل می‌شود. برخلاف اسیدهای آلی دیگر، خاصیت احیا کننده دارد (مثلا محلول نیترات نقره آمونیاکی را احیا می‌کند ونقره آزاد می‌نماید).

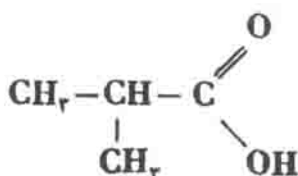
از هومولوگهای دیگر اسید استیك می‌توان اسید پروپیونیك و اسیدهای بوتیریك وایزو بوتیریك را نام برد.



اسید بوتیریك

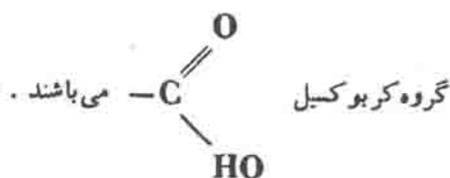


اسید پروپیونیك



اسید ایزوبوتیریك

نامگذاری: اسیدهای‌آلی را بطور کلی‌اسیدهای کربوکسیلیك می‌نامند. زیرا همگی‌دارای گروه‌کربوکسیل

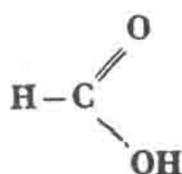


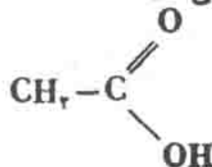
می‌باشند.

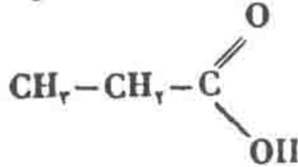
درروش معمولی، اسیدهای کربوکسیلیك را با نامهایی که بامنبع استخراج اسید ارتباط

دارد، نامگذاری می‌کنند. مثلا چون اسید فرمیك را برای نخستین بار ازتقطیر مورچه‌ها به‌دست آوردند و مورچه را در زبان لاتین فرمیکا (formica) می‌گویند، این‌نام برای‌آن انتخاب گردید، یا چون اسیداستیك مهمترین سازنده سرکه است که در زبان لاتین استوم (acetum) نام دارد، به این اسم خوانده شد. به همین ترتیب اسامی اسید پروپیونیك و اسید بوتیریك از چربی وکره گرفته شده است.

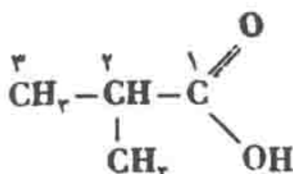
درروش‌ایوپاك،ابتدا بلندترین زنجیرکربنی‌را کەشامل‌عامل‌اسیدی نیزمی‌باشد، مشخص می‌کنند. سپس درابتدا[1] کلمه «اسید» وبعد نام ئیدروکربن سیرشده‌ای‌که به‌اندازه اسید مورد نظر کربن داشته باشد، ودرآخر لفظ «اوئیك» می‌آورند.

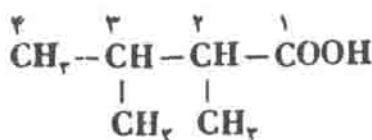

اسید متانوئیك


اسید اتانوئیك


اسید پروپانوئیك

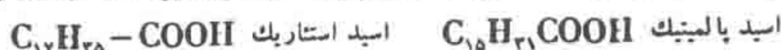
اگر اسیدآلی دارای شاخه جانبی نیز باشد، زنجیر اصلی را ازطرف عامل اسیدی شماره می‌گذارند (شماره ۱ همیشه به‌عامل اسیدی تعلق می‌گیرد) ومحل شاخه جانبی را باعدد مناسب مشخص می‌سازند. به‌مثالهای زیر توجه‌کنید:


اسید ۲ـ متیل پروپانوئیك


اسید ۲ ، ۳ ـ دی متیل بوتانوئیك

۹ـ اسیدهای چرب و مواد چربی:

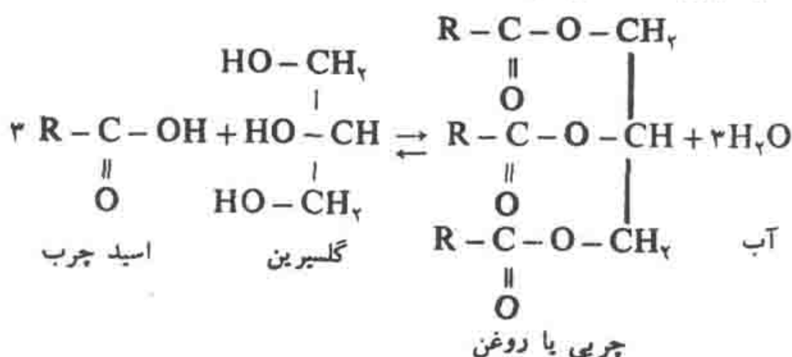
اسیدهای‌کربوکسیلیك سیر شده یا سیرنشده زنجیری را اسیدهای چرب نیز می‌نامند، زیرا هومولوگهای سنگین‌ترآنها مانند اسید پالمیتیك واسید استاریك درساختمان موادچربی‌شرکت دارند.چربی‌های معمولی‌استر اسیدهای‌چرب‌با گلیسرین‌می‌باشندو به‌همین‌دلیل آنهارا گلیسرید می‌نامند.


اسید پالمیتیك $C_{15}H_{31}COOH$ اسید استاریك $C_{17}H_{35}-COOH$

بدیهی است که می‌توان فرمول کلی $C_nH_{2n+1}COOH$ رابرای این دواسید واسیدهای سیرشده هومولوگ باآنها نوشت.

۱ـ کلمه «اسید» را در آخر هم می‌توان ذکر کرد مانند متانوئیك اسید، اتانوئیك اسید و غیره

می‌دانید که گلیسرین یك الکل سه ظرفیتی است، بنابراین هر مولکول آن می‌تواند با سه مولکول اسید چرب درواکنش شرکت کند.



اگر بنیان‌های اسیدی متصل به‌مولکول گلیسرین مشابه باشند، گلیسرید را «ساده» وچنانچه این بنیانها متفاوت باشند، گلیسرید را «مختلط» گویند.

اسیدهای چرب سیر نشده نیز می‌توانند با گایسرین، گلیسرید تشکیل دهند. از مهم‌ترین اسیدهای چرب سیرنشده می‌توان اسید اولئیك رانام برد.

اسید اولئیك 

اسید استاریك $C_{17}H_{35}-COOH$، یك اسید چرب با بنیان سیر شده‌است. از مقایسه اسید سیر نشده فوق با آن ملاحظه می‌شود که اسید اولئیك دارای یك پیوند دوگانه می‌باشد. گلیسرید حاصل از واکنش سه مولکول اسید اولئیك وگلیسرین را اولئین می‌نامند.

تمرین : معادله واکنش را بنویسید.

چربی‌ها و روغن‌ها[1] را ممکن است از منابع حیوانی یا نباتی بـه دست آورد. روغن‌ها و چربی‌های نباتی معمولا دردانه‌ها ومیوه‌های گیاهی وجوددارند وازمنابع‌مختلف بدست‌می‌آیند. از جمله می‌توان نارگیل، خرما، بادام زمینی، تخم پنبه، لوبیای سویا[2]، تخم آفتاب گردان‌وسایر دانه‌های نباتی را نام‌برد. برای به‌دست‌آوردن روغن ازاین دانه‌ها، ابتدا دانه‌ها راتمیزمی‌کنند. سپس سلولهای روغنی آنها را دراثرفشار و حرارت درهم می‌شکنند وروغن را در اثـر فشار و گاهی نیز بوسیله حلال‌های مناسب خارج می‌سازند. تفاله دانه‌های روغنی (کنجاله) به عنوان

---

۱ ـ اگر نسبت اسیدهای چرب سیر شده تشکیل دهنده گلیسرید از اسیدهای چرب‌سیر نشده بیشتر باشدگلیسرید مورد نظر در دمای معمولی جامد است وچربی نامیده می‌شود. اگر درساختمان گلیسرید مقدار قابل ملاحظه‌ای‌اسید چرب سیرنشده وجود داشته باشدگلیسرید حاصل در دمای معمولی مایع است و روغن نامیده می‌شود.

۲ - Soya been

خوراك دام مورد استفاده قرارمی گیرد.

چربی‌های حیوانی به صورت ذخیره غذائـی وهمچنین به‌عنوان قسمتی از ساختمان بافت موجود زنده درحیوانات وجود دارد. این نوع چربی را به‌مقدار زیاد از گاو، گوسفند و بالن بدست می‌آورند. چربی های حیوانی را معمولا از طریق حرارت دادن بافت حیوانی محتوی آنها باآب استخراج می کنند. این عمل باعث شکافتن سلول‌های چربی وجمع‌شدن‌چربی مذاب برروی سطح آب می‌شود.

روغن های نباتی معمولا پس‌ازاستخراج ازدانه‌ها باید ازعملیات دیگری بگذرند تا قابل مصرف به‌صورت ماده خوراکی باشند.

درصنایع روغن نباتی، پس ازاستخراج مواد چربی از دانه‌های روغن، آنها را به دقت تصفیه می‌نمایند. عملیات تصفیه شامل خنثی کردن اسیدهای آزاد موجود در روغــن، بی‌رنگ کردن وصاف کردن است. اغلب به‌علت‌آن‌که روغن‌های نباتی مایع سیر نشده هستند، می‌توانند درواکنش‌های افزایشی شرکت کنند و به آسانی اکسیده، ئیدروژنه و پلیمریزه می‌شوند، بدین جهت خیلی زود فاسد می گردند وبوی نامطبوعی به‌خود می گیرند (تند شدن روغن).

تمرین : معادله ئیدروژناسیون‌کامل اولئین را بنویسید .

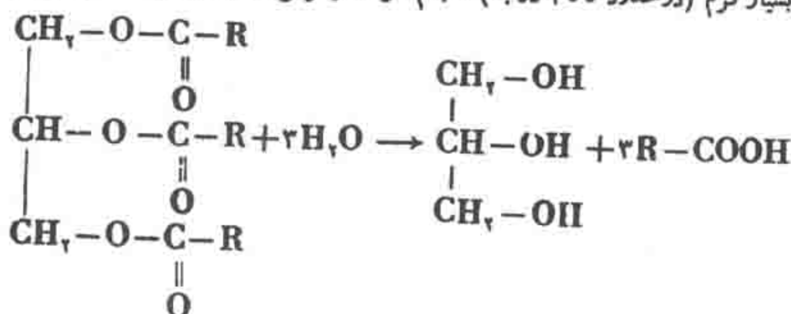
برای جلوگیری از فساد روغن‌های مایع، آنها را در برابر کاتالیزورهای مناسب (نیکل بسیارنرم) ئیدروژنه و جامـد می کنند. برای این منظور، روغن را تا ۱۵۰ـ۲۰۰ درجه گرم می کنند و ئیدروژن را تحت فشار از درون روغنی که با کاتالیزور مخلوط شده است، عبور می‌دهند. بعدازخاتمه عمل‌کاتالیزور را ازطریق‌صاف کردن جدا می‌سازند. درعمل ئیدروژناسیون فقط قسمتی ازاسیدهای سیر نشده به اسیدهای سیر شده تبدیل می‌شوند. معمولا ئیدروژناسیون را آنقدر ادامه می‌دهند تا روغنی بانقطه ذوب مناسب (حدود ۳۷ درجــه) بــه دست می‌آید. زیرا مواد چربی موقعی‌دربدن به‌خوبی‌هضم می‌شوند که‌در درجه حرارت بدن مایع باشند و با شیره‌های دستگاه گوارش به‌خوبی مخلوط گردند.

اغلب برای حالت بخشیدن به‌روغن‌های نباتی جامد ازاسانس‌های ویژه ویك ماده رنگی مناسب مانند کاروتن نیز استفاده می کنند. کاروتن یکی از رنگهای نباتی است ووقتی به مقدار مناسب به‌روغن افزوده شود، آنرا به‌رنگ زرد در می‌آورد. افزودن کاروتن به روغن‌های نباتی امتیاز دیگری نیزدارد. این‌ماده‌رنگی به‌سهولت‌به ویتامین A تبدیل می‌شود. بدین‌جهت‌می‌تواند تاحدودی کمبود ویتامینی روغن‌های نباتی را جبران کند.

ئیدرولیز چربی‌ها وروغن‌ها :

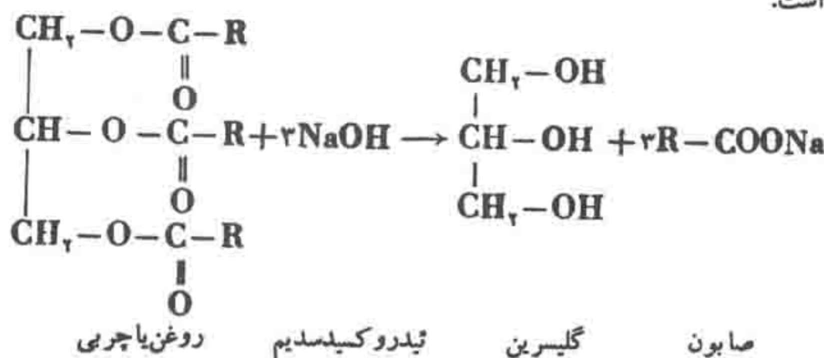
روغن‌ها وچربی‌ها نیزمانند هر استر دیگری ئیدرولیز می‌شوند. اگر عمل ئیدرولیز به‌کمك

بخار آب بسیار گرم (درحدود ۳۰۰ درجه) انجام شود، گلیسرین واسید چرب حاصل می‌شود.



اسید چرب در سطح مایع جمع می‌شودو گلیسرین به صورت محلول در آب باقی‌می‌ماند. اسید چرب را اغلب برای‌تهیه شمع و همچنین صابون‌های مخصوص مورد استفاده قرار می‌دهند.

چنانچه عمل ئیدرولیز در برابر بازهایی‌چون ئیدروکسید سدیم و یا ئیدروکسید پتاسیم صورت گیرد ، عمل را «صابونی کردن» می‌نامند . زیرا ماده چربی به‌گلیسرین و نمك‌سدیم یا پتاسیم اسیدهای چرب تجزیه می‌شود . به‌طور کلی نمکهای فلزی اسیدهای چرب را «صابون» می‌نامند ولی معمولاً این‌نام فقط در مورد نمکهای قلیایی اسیدهای چرب که درآب محلولند و دارای خاصیت پاك‌کنندگی می‌باشند ، به‌کار می‌رود . معمولاً نمکهای سدیم اسیدهای چرب سیر شده یا سیر نشده سفت‌تر از نمکهای پتاسیم مربوطه می‌باشند و حلالیت آنها نیز در آب کمتر است.



روغن‌یاچربی   ئیدروکسیدسدیم   گلیسرین   صابون

آزمایش تهیه صابون:

ابزار و مواد موردنیاز : بشر ، پایه و گیره و توری نسوز ، منبع حرارتی (چراغ‌گاز یا چراغ‌الکلی) ، هم زن ، روغن‌مناسب مانند روغن‌نباتی، محلول‌غلیظ سود (درحدود ۴۰ درصد) اتانول ، نمك طعام.

در حدود 50^{cc} روغن نباتی در بشر بریزید و 20^{cc} اتانول و 15^{cc} محلول غلیظ سود به‌آن اضافه‌کنید . مخلوط را به ملایمت حرارت دهید و مرتباً هم بزنید . توده خمیری شکلی

تشکیل می‌شود. در ظرف دیگری درحدود 150^{cc} آب مقطررا تا نقطه جوش گرم کرده وتوده خمیری‌شکل‌را درآن بریزید. 50^{cc} محلول سیر شده نمك طعام به‌آن اضافه‌کنید. ظرف را در آب‌سرد خنك کنید. صابون خمیری شکل جمع شده در سطح را جدا کنید و پس از افزودن‌یك قطره عطر، به‌شکل مکعب‌درآورده بگذارید خنك شود.

مایع باقیمانده از ایـن عمل شامل گلیسرین است که در مقیاس صنعتی‌آن را با روشهای مناسب جدا می کنند.

علت پاك‌کنندگی‌صابون:

صابون یکی‌از قدیمی‌ترین پاك‌کننده‌ها است. نقش پاك‌کنندگی صابون را به‌این‌صورت می‌توان توجیه‌کرد.

همان‌طور که قبلا گفته شد، صابون مخلوطی از نمکهای قلیایی اسیدهای چرب سیرشده یا سیر نشده با زنجیر بلند است. مولکول صابون شامل دوسراست. سرنمکی و سرئیدروکربنی. سرنمکی مولکول قطبی است و درآب حل می‌شود ولی سردیگر مولکول‌که زنجیر بلند متشکل از اتمهای‌کربن و ئیدروژن است، غیرقطبی بوده و در روغن قابل حل است. اغلب چرکها نیز معمولا ذرات جامدی هستند‌که به وسیله مواد روغنی به پارچه یا بدن چسبیده‌اند و با شستشوی ساده به‌وسیله‌آب برطرف نمی‌شوند. صابـون می‌تواند، با خصلت دوگانه‌ای‌که دارد، مانند پلی‌میان مولکولهای‌آب و لکه‌های روغن قرارگیرد به‌نحوی‌که سرقطبی مولکول صابون متوجه مولکولهای‌آب و سرغیر قطبی‌آن متوجه مولکولهای‌روغن‌باشد. بدین ترتیب لکه چربی به‌کمك مولکول صابون از روی الیاف پارچه و یا اجسام دیگر به‌داخل آب کشیده می‌شود و به‌صورت

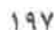
سر قطبی محلول در آب و
غیر محلول در روغن

سر غیرقطبی غیر محلول درآب و محلول در روغن

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$ COO^- Na^+

صابون

قطره روغن



ذرات شناور درمی‌آید.

همانطور که قبلا متذکر شدیم، کلیه نمکهای فلزی اسیدهای چرب صابون هستند ولی فقط نمکهای قلیایی اسیدهای چرب در آب حل می‌شوند و خاصیت پاك‌کنندگی پیدا می‌کنند. صابون‌های معمولی درآبهایی که مقدار قابل توجهی از نمکهـای فلزات قلیایی خاکی (مانند کلسیم، منیزیم و غیره) در بردارند، خوب کف نمی‌کنند و خاصیت پاك‌کنندگی خود را از دست می‌دهند. زیرا صابون‌های محلول در حضور یونهایی چون کلسیم، منیزیم و غیره، به صورت صابونهای غیر محلول در می‌آیند و رسوب می‌کنند.



$$۲RCOONa + Ca^{۲+} \longrightarrow (RCOO)_۲Ca\downarrow + ۲Na^+$$

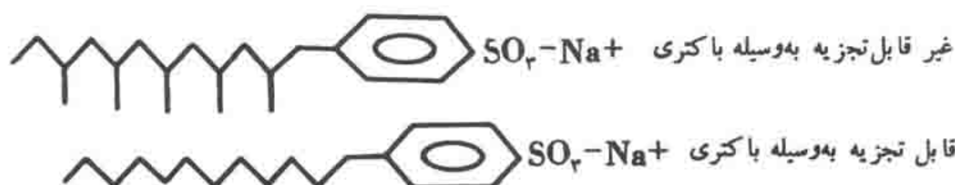
پاك‌کننده‌های غیرصابونی:

برای برطرف‌کردن نقص‌نامبرده فوق و رسیدن به امتیازات دیگر، امروزه ازپاك‌کننده‌هایی که با نام‌کلی «پاك‌کننده‌های غیرصابونی» شناخته شده‌اند استفاده می‌شود. یك پاك کننده غیر- صابونی نیز مانند صابون دارای یك سرنمکی که قطبی‌است و یك سرغیرقطبی ئیدروکربنی با زنجیر بلند می‌باشد. ایـن پاك‌کننده‌ها برخلاف صابون درمجاورت با یونهایی چون‌کلسیم و منیزیم رسوب‌نمی‌کنند وخاصیت پاك‌کنندگی خود را حفظ می‌نمایند. مواد فرعی‌بی‌شماری‌را که از تقطیر و تصفیه نفت بدست می‌آیند، می‌توان برای تهیه پاك‌کننده‌ها مورد استفاده قرار داد. طول زنجیر ئیدروکربنی در این پاك‌کننده‌ها می‌بایستی به‌طور مناسب انتخاب شود. زیرا اگر زنجیر ئیدروکربنی خیلی‌کوتاه باشد، پاك‌کننده درآب خیلی خوب حل می‌شود ولـی در چربی‌ها غیرمحلول‌است. برعکس اگرزنجیر ئیدروکربنی خیلی‌بلند باشد، پاك‌کننده در روغن‌ها به‌خوبی محلول است ولی درآب حل نمی‌شود.

آلودگی‌های ایجاد شده به‌وسیله پاك‌کننده‌های غیرصابونی:

می‌دانیدکه مواد طبیعی می‌توانند در چرخهٔ زندگی وارد شوند. به‌عنوان مثال چربی‌های موجود درطبیعت‌که مولکول‌های‌آنها دارای شاخه فرعی‌نیستند وصابون معمولـی‌ازآنها ساخته می‌شود، می‌توانند به وسیله باکتریها تجزیه شوند و به‌این ترتیب درچرخه زندگی‌واردگردند. بعضی از انواع پاك‌کننده‌های غیرصابونی مانند پاك‌کننده‌ای‌که از دودسیل بنزن ساخته می‌شود دارای شاخه فرعی‌هستند از جنس مواد طبیعی‌قابل‌تجزیه به وسیله باکتریها نمی‌باشند. بنابراین بقاوتراکم این ماده غیرطبیعی‌ساخته‌دست بشر درطبیعت باعث‌آلودگی روزافزون‌آبهامی‌گردد.

برای جلوگیری ازآلـودگیهای روزافـزون حاصل از این‌نوع پاك‌کننده‌های غیرطبیعی، هم‌اکنون در بسیاری ازکشورها از پاك‌کننده‌هایی‌استفاده می‌شودکه دارای شاخه فرعی‌نیستند.

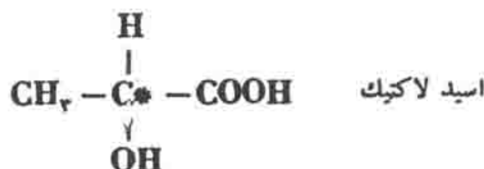


اشکال اساسی‌دیگر وجود ترکیبات فسفردار در پاك‌کننده‌های غیر صابونی است‌که برای جلوگیری از واکنش یونهای‌کلسیم و منیزیم موجود درآب سخت با ماده پاك‌کننده ، به آن اضافه می‌شود . این مواد در اعماق رودخانه‌ها و دریاچه‌ها رسوب کرده باعث رشد غیرعادی قارچها و جلبکها می‌شوند. مصرف‌اکسیژن محلول درآب به وسیله این موجودات باعث مرگ ماهی‌ها می‌شود.

موم‌هاـ همانطورکه قبـلا اشاره شد ، روغن‌ها و چـربی‌ها همگی گلیسرید هستند در صورتیکه موم‌ها استر اسیدهای چرب باالکل‌های سنگین ازقبیل میریسیل‌الکل ($C_{30}H_{61}OH$) می‌باشند. به‌عنوان مثال ، موم زنبورعسل‌که پالمیتات میریسیل به فرمول $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$ است، ذکر می‌شود.

۱۰ـ اسید الکل‌ها. ایزومری نوری (Optical isomerism)

بسیاری از ترکیبات آلـی دارای دویا چند عامل شیمیایی در مولکول می‌باشند. به‌عنوان نمونه می‌توان اسید الکل‌ها را ذکرکرد. دراین ترکیبات، همانطورکه از اسم آنها پیداست، عامل اسیدوعامل الکلی توأماً در مولکول وجود دارند. یکی ازمهمترین اسید الکل‌ها، اسیدـ لاکتیك ($CH_3-CHOH-COOH$) است که گاهـی آن را اسید αـ ئیدروکسی پروپیونیك می‌نامند[1]



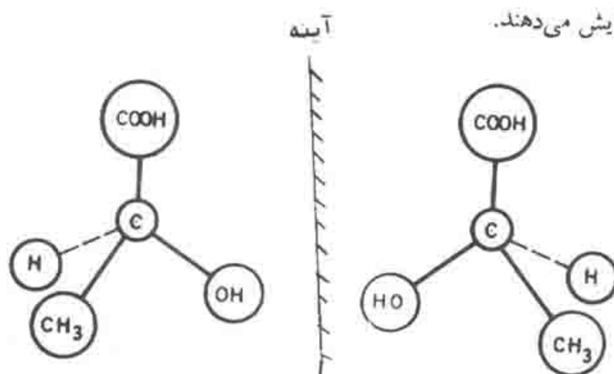
۱ـ دراین نامگذاری، اتم‌کربنی‌که بلافاصله پس از عامل اسیدی قرار می‌گیرد، اتم‌کربن α واتم‌کربن‌های بعدی به‌ترتیب β ، γ وغیره خوانده می‌شوند.



* اسیدلاکتیك ایزومر دیگری به فرمول CH_2OH-CH_2-COOH به نام اسید β - ئیدروکسی پروپیونیك نیز دارد .

نام این اسید مطابق دستورایوپاك اسید ۲ـ ئیدروکسی پروپانوئیك است. یکی از ویژگیهای اسیدلاکتیك‌دراین‌است که دارای یك‌اتم کربن«نامتقارن»می‌باشد.اتم کربن‌نامتقارن اتم کربنی‌است که با چهار گروه مختلف پیوند داشته باشد(اتم کربن نامتقارن درفرمول اسیدلاکتیك بوسیله یك ستاره‌مشخص‌شده است). به‌طورکلی ترکیباتی که نامتقارن باشند، نوع جدیدی از ایزومری موسوم به «*ایزومری نوری*» را پدید می‌آورند. *ایزومرهای نوری* می‌توانند فعالیت نوری داشته باشند، یعنی می‌توانند سطح نوسان «نورپلاریزه[1]» را به‌راست یا به‌چپ بچرخانند.

ساده‌ترین ترکیبات نامتقارن آنهایی هستند که در مولکول خود مانند اسید لاکتیك یك اتم کربن نامتقارن داشته باشند. آرایش فضایی گروههای مختلف را برای ایزومرهای اسیدلاکتیك به‌صورت زیر نمایش می‌دهند.

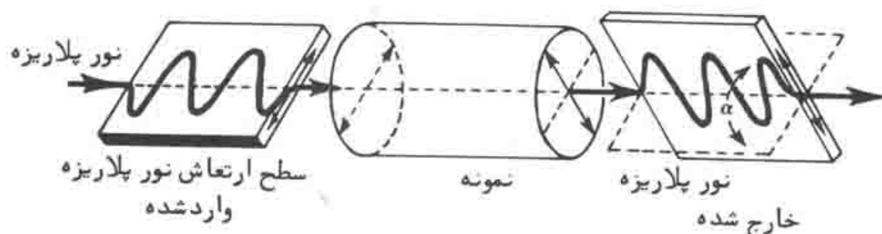


همان‌طورکه نشان داده‌شده است. ایزومرهای نوری اسیدلاکتیك تصویر یکدیگر درآینه مسطح‌می‌باشند. ایزومری که سطح نور پلاریزه را به‌راست می‌چرخاند، ایزومر راست گردان[2] نامیده می‌شود. ایزومر دیگرسطح نورپلاریزه را به‌همان اندازه ولی در جهت مخالف یعنی به

---

۱ ـ درفیزیك سالهای پیش با نورپلاریزه آشنا شده‌اید.

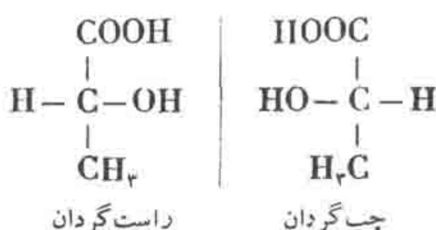
برای تعیین میزان فعالیت نوری، محلول ماده مورد آزمایش را درلوله‌ای واردکرده واز داخل‌آن نور پلاریزه عبور می‌دهند و ازروی میزان چرخش سطح ارتعاش نور پلاریزه، درجه فعالیت نوری آن‌را تعیین می‌کنند.



۲ـ Dextrorotatory

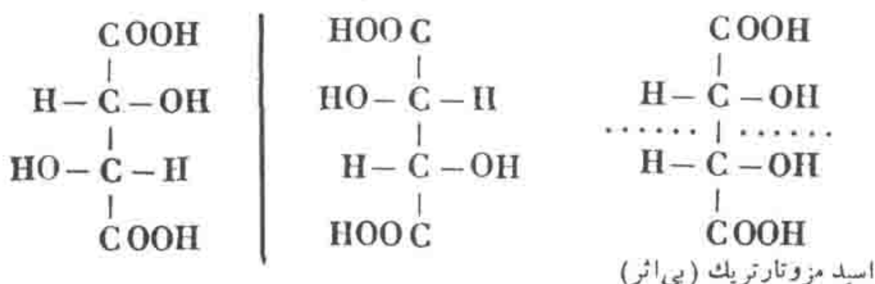
چپ می‌چرخاند (در خلاف جهت عقربه‌های ساعت) و بدین جهت آنرا چپ‌گردان[1] می‌نامند. ایزومرهای نوری اسید لاکتیك در کلیه خـواص فیزیکی خود به استثنای اثر برنور پلاریزه با یکدیگر مشابهند.

نمایش ایزومرهای نوری اسید لاکتیك در فضا مشکل است. دراکثر موارد از فرمولهای مسطح استفاده می‌کنند. دراین فرمولها ساختمان مولکولی ترکیب به نحوی ترسیم می‌شود که اتمهای کربن ازبالا به‌پایین‌درزیریکدیگرقرار می‌گیرند.عامل‌اسیدی معمولا دربالا نوشته‌می‌شود. دراین شرایط ، اگرعامل الکلی (گروه OH) درسمت راست این ستون‌کربنی قرارگیرد، آن را اسید لاکتیك راست‌گردان وچنانچه عامل الکلی را درسمت چپ ستون‌کربنی قراردهند، آن را اسید لاکتیك چپ‌گردان می‌نامند.



مخلوط مساوی از ایزومرهای راست گردان و چپ‌گردان را راسمیك[2] می‌نامند و برنور پلاریزه اثری ندارد زیرا هر قدر یکی از ایزومرها سطح نور پلاریزه را به‌راست بچرخاند، ایزومر دیگر به‌همان اندازه سطح نور پلاریزه را به‌چپ می‌چرخاند.

اسید تارتریك یکی‌دیگرازاسیدالکلهایی‌است که دواتم کربن نامتقارن‌مشابه‌درمولکول دارد. اسیدتارتریك، اسیدالکلی باچهاراتم کربن است،که دارای دوعامل‌اسیدیو دوعامل الکلی‌است. فرمولهای مسطح برای ایزومرهای اسید تارتریك به‌صورت زیر نشان داده می‌شوند.



۱– Laevorotatory

۲– Racemic

اسید تارتریك راسمیك = ۵۰٪ ایزومر چپ‌گردان + ۵۰٪ ایزومر راست‌گردان

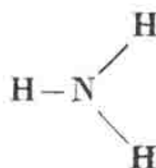
درمورد اسید تارتریك نیز همان‌طور که نشان داده شده است، ایزومرهای راست‌گردان و چپ‌گردان تصویر یکدیگر در یك آینه مسطحند. علاوه بر این دو ایزومر که فعالیت نوری دارند، یعنی یکی سطح نور پلاریزه را به‌راست و دیگری به‌همان اندازه به‌چپ می‌چرخانند، ایزومر دیگری نیز وجوددارد که برنور پلاریزه مؤثرنیست واصطلاحاً «مزو meso» یا «بی‌اثر» خوانده می‌شود. زیرا مولکول این ایزومر برخلاف دو ایزومر دیگر متقارن است (مولکول اسید مزو تارتریك دارای یك سطح تقارن است. سطح تقارن سطحی است که مولکول را به دو نیمه مولکول کاملا مشابه تقسیم کند . این سطح به‌وسیله یك خط نقطه‌چین نشان داده شده‌است). به‌عبارت دیگر نیمی ازمولکول تصویر نیمه دیگر درآینه می‌باشد.

بدیهی است که مخلوط مساوی از ایزومرهای راست‌گردان و چپ‌گردان اسید تارتریك ، راسمیك نامیده می‌شود.

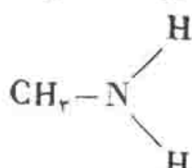
آمین‌ها و آمیدها

۱۱- آمین‌ها :

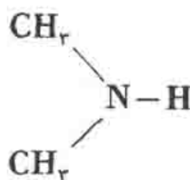
چنانچه‌ئیدروژن‌های آمونیاك را یکی‌پس ازدیگری بوسیله‌گروههای متیل جانشین سازیم، به‌ترتیب منومتیل‌آمین ، دی متیل‌آمین و تری‌متیل‌آمین به‌دست می‌آید.



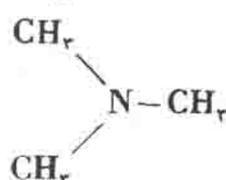
آمونیاك



منو متیل آمین
(آمین نوع اول)



دی متیل آمین
(آمین نوع دوم)

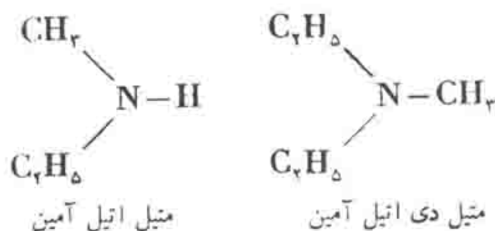


تری متیل آمین
(آمین نوع سوم)

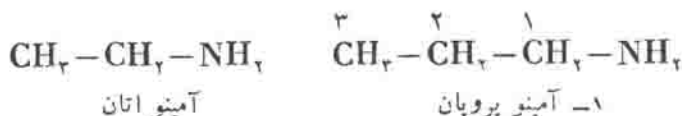
به‌طور کلی هرگاه به‌جای یك ئیدروژن آمونیاك ، یك بنیان‌آلی قرارگیرد، آمین‌نوع اول، هرگاه به‌جای دویا سه ئیدروژن آمونیاك، دو یا سه بنیان‌آلی قرارگیرد، آمین نوع دوم یا سوم

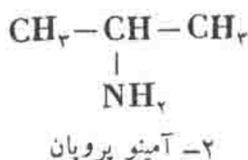
پدید خواهد آمد.

همان‌طور که نشان داده شده‌است، برای نامیدن آمین‌ها، به‌روش معمولی، ابتدا نام گروه، الکیل موجود برروی نیتروژن وسپس کلمه «آمین» را ذکرمی‌کنند. اگر گروههای الکیل موجود برروی نیتروژن متفاوت باشند، نام هریك به‌طور جداگانه ذکر می‌شود، مانند:



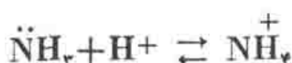
درروش آیوپاك، برای نامیدن آمین‌های نوع اول، بلندترین زنجیر کربنی را مشخص وآنرا به‌عنوان ئیدروکربن اصلی انتخاب می‌کنند. محل گروه NH_2 — (گروه امینو) را بر روی زنجیر اصلی به‌وسیله کوچکترین عدد ممکن مشخص می‌سازند.

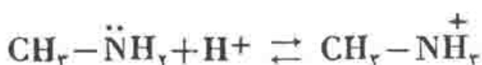




ازآن‌جاکه نامگذاری آمین‌ها، به‌ویژه آمین‌های نوع دوم وسوم به‌روش ایوپاك خیلی مشکل است، هنوزهم دربسیاری ازموارد ازروش قدیمی ومعمولی نامگذاری استفاده می‌کنند.

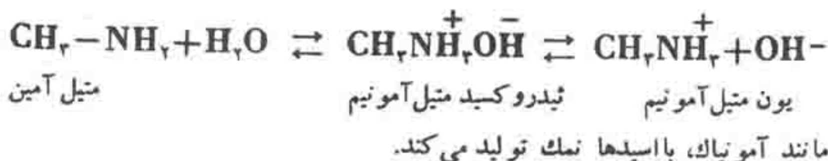
آمین‌ها نیز مانند آمونیاك دارای خاصیت بازی هستند. خاصیت بازی آمونیاك و آمین‌ها را می‌توان به‌وجود یك جفت الکترون آزاد (جفت الکترون غیرپیوندی) برروی نیتروژن نسبت داد و به کمك همین جفت الکترون آزاد است که می‌توانند پروتون جذب کنند وبه‌یونهای آمونیم تبدیل شوند.





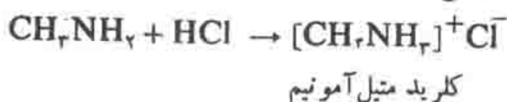
برخی خواص آمینهای نوع اول

متیل آمین ساده‌ترین آمینهای نوع اول‌است. در درجه‌حرارت معمولی گازی‌شکل است و بویی شبیه به‌بوی آمونیاك دارد، به‌خوبی درآب حل می‌شود. محلول یابخارات آن کاغذتورنسل قرمز راآبی می‌کند. واکنش آن را باآب می‌توان به‌صورت زیرنمایش داد:



$$CH_3-NH_2+H_2O \rightleftarrows CH_3\overset{+}{N}H_3\overset{-}{O}H \rightleftarrows CH_3\overset{+}{N}H_3+OH^-$$

مانند آمونیاك، بااسیدها نمك تولید می‌کند.



$$CH_3NH_2+HCl \rightarrow [CH_3NH_3]^+Cl^-$$

تمرین : در کلرید متیل‌آمونیم نوع پیوندهای نیتروژن رامشخص کرده‌ونیز تعداد آنها را معین نمائید .

آزمایش نشان میدهد که اگـر محلول‌آمونیاك را در محلول سولفات مس بریزیم ، ابتدا رسوب فیروزه‌ای رنگ $Cu\,(OH)_2$ تشکیل می‌شود با حل شدن رسوب در زیـادی آمونیاك کمپلکس نیلی رنگی بنام مایع شوایتزر[1] تولید می‌گردد .

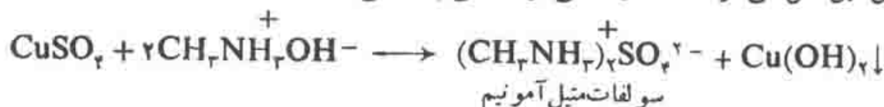


$$CuSO_4+2NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_2SO_4+Cu(OH)_2\downarrow$$

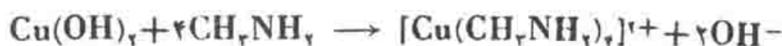


$$Cu(OH)_2+4NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

حال اگـرمحلول متیل‌امین درآب را به محلول سولفات مس بیافزاییم ، در این مورد نیز ابتدا همان رسوب فیروزه‌ای رنگ‌تشکیل می‌شود (ئیدروکسید مس) سپس این رسوب در زیادی متیل‌امین حل می‌گردد و محلول آبی‌تیره رنگی پدید می‌آید.

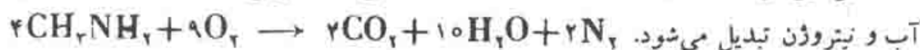


$$CuSO_4+2CH_3\overset{+}{N}H_3OH^- \longrightarrow (CH_3\overset{+}{N}H_3)_2SO_4^{2-}+Cu(OH)_2\downarrow$$



$$Cu(OH)_2+4CH_3NH_2 \longrightarrow [Cu(CH_3NH_2)_4]^{2+}+2OH^-$$

متیل‌امین برخلاف‌آمونیاك ، درهوا باشعله زرد رنگی به‌آسانی‌می‌سوزد و به‌دی‌اکسید کربن، آب و نیتروژن تبدیل می‌شود.



$$4CH_3NH_2+9O_2 \longrightarrow 4CO_2+10H_2O+2N_2$$

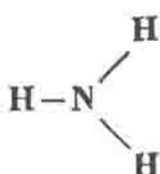
تمرین : آیا میتوان واکنش فوق را از راه‌تغییرات عددا کسیداسیون واحیاء موازنه کرد؟ چگونه ؟

انیلین یا فنیل‌آمین ساده‌ترین آمین معطر است که از جانشین کـردن یکی از ئیدروژنهای

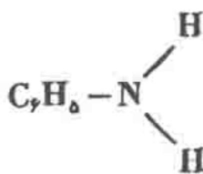
---

[1] - از حل‌کردن پنبه در محلول غلیظ مایع شوایتزر ابریشم مصنوعی شوایتزر می‌سازند .

آمونیاك به وسیله یك گروه‌فنیل (C_6H_5-) به‌دست می‌آید.



آمونیاك



فنیل‌آمین یا انیلین

همان‌طور که در بالا یادآوری‌شد ، خاصیت بازی‌آمونیاك و آمین‌ها بموجود جفت‌الکترون آزاد برروی نیتروژن نسبت داده‌می‌شود . در متیل‌امین ، خصلت الکترون دهندگی گـروه متیل الکترونهای‌پیوندی $C-N$ را به‌سمت نیتروژن می‌راند وتراکم‌الکترونی‌را در اطراف‌نیتروژن افـزایش می‌دهد . بنابراین الکترونهای آزاد نیتروژن آسان‌تر می‌توانند پروتون جذب‌کنند و در نتیجه قوت بازی متیل‌آمین از آمونیاك بیشتراست. درآنیلین برعکس ، همان‌طورکه درمورد فنل دیده شد ، حلقه بنزنی‌الکترون را به خود جذب می‌کند ، و تراکم الکترونی را دراطراف نیتروژن‌کاهش می‌دهد . در نتیجه الکترونهای آزاد نیتروژن بیش از پیش به حلقه بنزن نزدیك می‌شوند و مشکل‌تر می‌توانند پـروتون جذب‌کنند . بنابـراین قوت بازی فنیل‌آمین‌از آمونیاك کمتر است.

قوت بازی هربازرا از روی مقدار ثابت تفکیك بازی K_B[1] آن مـی‌تـوان شناخت . هـرقدر K_B بـرای ترکیبی بزرگتر باشد ، باز قوی‌تراست . در مورد محلول متیل‌آمین در آب داریم :



$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3\overset{+}{N}H_3 + OH^-$$

$$K_B = \frac{[CH_3-\overset{+}{N}H_3][OH^-]}{[CH_3-NH_2][H_2O]} = 4/4 \times 10^{-4}$$

مقدار K_B برای‌آمونیاك‌و آنیلین به‌ترتیب درحدود $1/8 \times 10^{-5}$ و 4×10^{-10} است.

۱ــ به‌یاد دارید‌که‌درمورد‌محلول‌یك اسید (HA) ، ثابت تفکیك اسیدی (K_A) آن درآب به صورت زیر بررسی می‌شود،



$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

$$K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}$$

نظیراین اصطلاح را برای محلول باز درنظر می‌گیرند وثابت تفکیك باز را با K_B نشان می‌دهند .

بدین‌ترتیب ملاحظه می‌شود که قوت‌بازی یك‌امین معطر نوع اول مانند انیلین درحدود یك‌میلیون مرتبه ($۱۰^{۶}$) کمتر از قوت‌بازی یك‌آمین سیرشده زنجیری نوع اول مانند متیل‌آمین است.

تمرین:

۱ـ متیل‌آمین و دی‌متیل‌آمین را از نظر قوت بازی با یکدیگر مقایسه کنید.

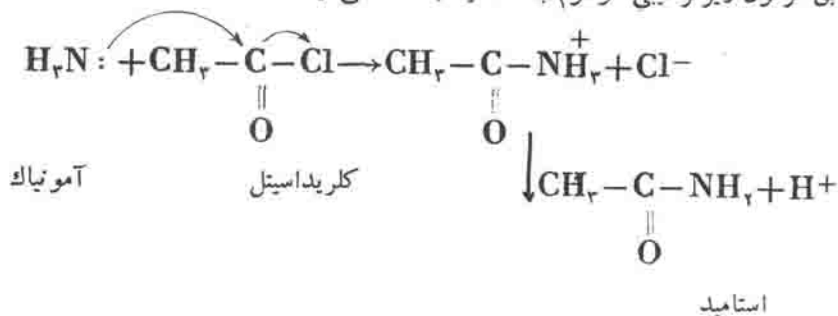
۲ـ قوت بازی دی‌فنیل‌آمین بیشتر است یا آنیلین؟ چرا؟

۳ـ درجدول زیر، ثابت تفکیك بازی K_B برای آمونیاك، آنیلین و اتیل‌آمین داده شده است. نام هریك از این مواد را در بالای K_B مربوط به‌آن بنویسید.

نام ماده			
K_B	$۴/۷ \times ۱۰^{-۴}$	$۱/۸ \times ۱۰^{-۵}$	۴×۱۰^{-۱۰}

۱۲ـ استامید

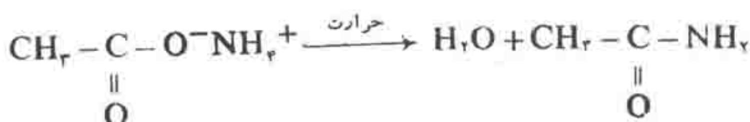
چنانچه کلریداستیل $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl$ راتحت‌تأثیر آمونیاك قرار دهند، یك واکنش جانشینی نوکلئوفیلی (آمونیاك با جفت الکترون‌آزاد خود یك‌نوکلئوفیل به‌شمارمی‌رود) صورت‌می گیرد و مطابق فرمول زیر ترکیبی موسوم به استامید به‌دست می‌آید.



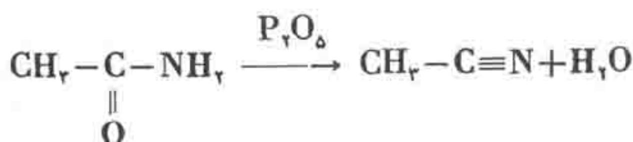
اگر فرمول استامید $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2$ را با فرمول‌اسید استیك $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$ مقایسه کنیم، ملاحظه می‌شود که گروه $-NH_2$ جای‌گروه OH را در اسیداستیك گرفته است.

استامید را در آزمایشگاه از حرارت‌دادن استات آمونیم به‌دست می‌آورند.

استات‌آمونیم‌دراثرحرارت یك مولکول‌آب ازدست می‌دهد و به استامید تبدیل می‌شود.



چنانچه در این‌عمل از موادآبگیر نیز استفاده شود (مانند پنتوکسید فسفر P_2O_5) استامید حاصل می‌تواندیك مولکول دیگرآب از دست‌بدهد وترکیبی‌موسوم به سیانید متیل‌یااستونیتریل به فرمول $CH_3-C\equiv N$ پدیدآورد.



استامید سیانید متیل

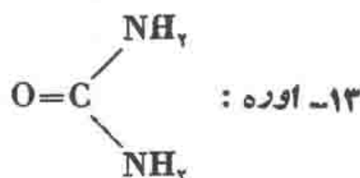
همان‌طورکه دربالا نشان داده شده است، در استامید دو عامل $-NH_2$ و $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$ در نزدیکی یکدیگر قرارگرفته‌اند و مجموعاً عامل آمید را کـه به صورت $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2$ نیز نمایش داده می‌شود، تشکیل می‌دهند. نزدیکی بیش ازحد این دوعامل باعث می‌شودکه‌خواص یکدیگررا به‌شدت تحت تأثیر قرار دهند. به‌عنوان نمونه می‌توان خاصیت بازی را در استامید مورد توجه قرار داد. ملاحظه می‌شودکه استامید نیز مانند متیل آمین دارای عامل $-\ddot{N}H_2$ می‌باشد. ولی قدرت بازی استامید به‌مراتب‌کمتر ازمتیل‌آمین است. زیرا گروه‌کربنیل (که یك الکترون‌گیرنده قوی است) ابر الکترونی پیوند $C-N$ را به‌سمت خود جذب می‌کند و از نیتروژن دورمی‌سازد. درنتیجه الکترونهای‌آزاد موجود برروی اتم نیتروژن دراستامید برای‌قرار گرفتن دراختیار یك جزء اسید (مثلا یك‌پروتون) تمایل‌کمتری ازخود نشان می‌دهد.



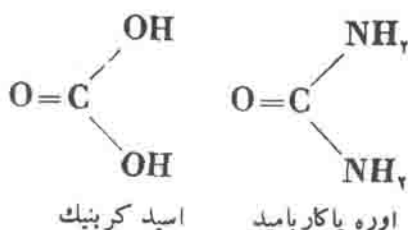
$K_B=۴/۴\times ۱۰^{-۴}$ $\qquad$ $K_B \sim ۱۰^{-۱۵}$

به‌عبارت دیگر، قوت بازی استامید در حدود $۱۰^{۱۰}$ مرتبه کمتر ازقوت بازی متیل آمین است .

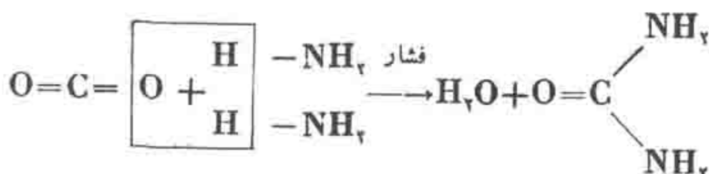
۱۳ـ اوره :



اوره یاکاربامید را می‌توان به‌عنوان مشتق عاملی اسید کربنیك به‌حساب آورد. چنانچه دو گروه OH دراسید کربنیك به‌وسیله دوگروه NH_2 جانشین شود، اوره به‌دست می‌آید.



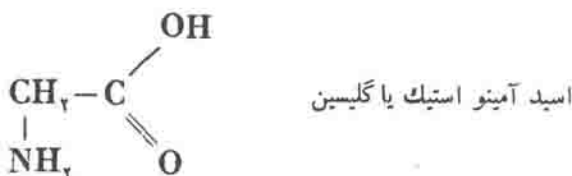
اوره ماده‌ای است بی‌رنگ، جامد متبلور ومحلول درآب، نخستین ترکیب‌آلی است که از مواد معدنی در آزمایشگاه ساخته شده است. امروزه مقادیرقابل توجهی اوره را در صنعت از حرارت دادن دی‌اکسیدکربن با گازآمونیاك تحت فشارزیاد می‌سازند. (به‌همین روش‌درکارخانه کود شیمیایی شیراز اوره ساخته می‌شود).



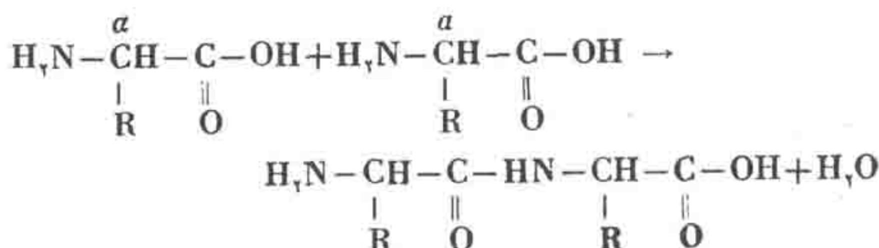
اوره به‌عنوان‌کود شیمیایی و درتهیه برخی مواد دارویی وپلاستیکها مصرف فراوان دارد.

۱۴ـ آمینو اسیدها و پروتئین‌ها :

اگر در ساختمان‌اسیدهای کربوکسیلیك، یك‌گروه آمینی NH_2 وارد شود، ترکیب‌حاصل را آمینو اسید می‌نامند. درآمینو اسیدهای مهم، عامل آمین بر روی اتم کربنی‌که بلافاصله بعد ازعامل اسیدی قرار گرفته است، مستقر می‌باشد (این اتم کربن را همانطور که قبلا نیز اشاره شد، اتم کربن α می‌نامند). بدین‌جهت، این‌امینو اسیدها، αـامینواسیدخوانده‌می‌شوند.ساده‌ترین آمینو اسیدها اسید آمینو استیك است‌که به‌گلیسین(glycine) یا گلی‌کوکول نیزشهرت دارد.

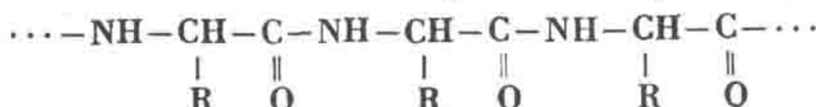


همان‌طور که ملاحظه می‌شود، یك آمینو اسید، دارای یك سر اسیدی و یك سر بازی است. بدین جهت این امکان وجوددارد که دومولکول آمینو اسید باازدست دادن یك مولکول‌آب با یکدیگر پیوند یابند وترکیبی پدیدآورندکه دارای عامل $\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH$ — می‌باشد. این عامل را اصطلاحاً عامل پپتیدی (peptide) می‌نامند. دراین واکنش، عامل‌اسیدی ازیك مولکول‌آمینو اسید باعامل‌آمینی ازمولکول دیگر عمل می‌کند.



$$H_2N-\overset{\alpha}{C}H(R)-C(=O)-OH+H_2N-\overset{\alpha}{C}H(R)-C(=O)-OH \rightarrow H_2N-CH(R)-C(=O)-HN-CH(R)-C(=O)-OH+H_2O$$

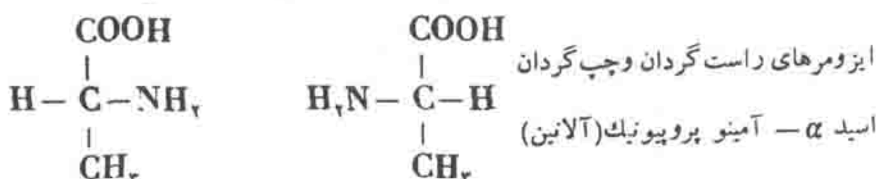
ترکیب حاصل را یك دی‌پپتید (dipeptide) می‌نامند. دراین ترکیب بازهم یك عامل اسیدی‌آزاد ویك عامل‌آمینی آزادوجوددارد وخواهد توانست ازسراسیدی خود با عامل آمینی آمینو اسیدهای دیگر و ازسرآمینی با عامـل اسیدی ازآمینو اسیدهای دیگر، از طـریق تشکیل پیوندهای پپتیدی متحدگردد. بدین‌ترتیب مولکولهای بزرگی با زنجیرهای بسیاربلند موسوم به پلی‌پپتید(polypeptide)که همان پروتئین (proteine)ها باشند، تشکیل‌می‌شود. بنابراین یك پلی‌پپتید یا پروتئین دارای ساختمان زیراست.



$$\cdots-NH-CH(R)-C(=O)-NH-CH(R)-C(=O)-NH-CH(R)-C(=O)-\cdots$$

وقتی یك ماده پروتئینی را ئیدرولیز می‌کنند، پیوندهای پپتیدی شکسته می‌شوند و آمینو اسیدهایی که ساده‌ترین اجزاء ساختمانی پروتئین‌ها هستند، نتیجه می‌گردند.

تمام آمینو اسیدها (به استثنای اسید α — آمینو استیك)، حداقل، دارای یك اتم کربن نامتقارن می‌باشند (اتم کربن α) وبنابراین می‌توانند به‌ایزومرهای فعال نوری راست‌گردان و چپ‌گردان تجزیه شوند. به‌عنوان نمونه، آرایش گروههای مختلف برای ایزومرهای‌نوری‌آمینو اسیدی موسوم به‌آلانین (اسید α — آمینو پروپیونیك) درزیر نشان داده می‌شود.

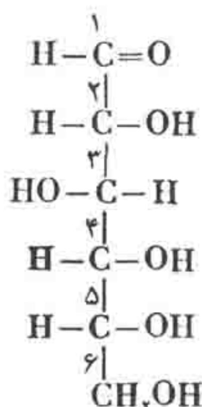


ئیدراتهای کربن

قند معمولی، نشاسته وسلولز دسته دیگری از مواد هستند که دارای چندین عامل می باشند. این دسته مواد به خاطر آن که دراغلب موارد دارای فرمول عمومی $C_x(H_2O)_y$ می باشند، ئیدراتهای کربن نامیده شده‌اند.

۱۵ـ گلوکز

یکی از مهمترین ئیدراتهای کربن گلوکز (**glucose**) است که دارای فرمول مولکولی $C_6H_{12}O_6$ می باشد. آزمایشها و تحقیقهای اولیه نشان داده است که این ماده دارای پنج عامل الکلی ویك عامل آلدئیدی است وفرمول گسترده آنرا می‌توان به‌صورت زیر نوشت:



بدین‌ترتیب گلوکز به‌خاطر آن که یك قند شش‌کربنی دارای عامل آلدئیدی‌است،آلدوهگزوز نام گرفت.

این فرمول گسترده نشان می‌دهد که کربن‌های شماره ۲،۳،۴و۵ نامتقارن هستند. بنابراین وجود ۱۶ ایزومر نوری[1] برای گلوکز پیش‌بینی می‌شود. آزمایش نیز این موضوع را تأیید کرده وگلوکز معمولی یکی ازاین ۱۶ ایزومر است.

آزمایشها و تحقیقات دیگر خواص دیگری را برای گلوکز نشان داده که با فرمـول بالا مطابقت ندارد. از جمله:

الف ـ گلوکز معرف شیف را ارغوانی نمی‌کند وبا سولفیت ئیدروژن سدیم نیز رسوبی تولید نمی‌نماید (دلیل برعدم وجود عامل آلدئیدی).

---

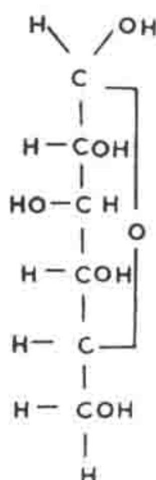
۱ ـ آزمایشهای مختلف نشان داده است که اگر ترکیبی دارای **n** اتم‌کربن نامتقارن باشد، حداکثر تعداد ایزومرهای نوری‌آن 2^n خواهد بود.

ب- اگر گلوکز معمولی را در آب حل کنیم و محلول حاصل را در دمای بالاتر از ۹۸° متبلور کنیم، بلورهایی به‌دست می‌آید که ازنظر برخی خواص با گلوکز اولیه تفاوت دارد.

درجدول زیر نقطه ذوب ومیزان چرخش نور پلاریزه مربوط به‌این دونوع گلوکز مقایسه شده است:

	نقطه ذوب	میزان چرخش نور پلاریزه محلول
گلوکزنوع۱ (بلورهای اولیه)	۱۴۶°	از ۱۱۲°+ تدریجاً تنزل کرده به ۵۲/۷°+ می‌رسد
گلوکزنوع۲ (بلورهای جدید)	۱۵۰°	از ۱۹°+ تدریجاً ترقی کرده به ۵۲/۷°+ می‌رسد

وجود چنین شکلهای بلوری همچنین خواص ذکر شده در قسمت الف نمی‌تواند به وسیله فرمول گسترده پیشنهاد شده در صفحه قبل نشان داده شود، به‌همین دلیل و دلایل دیگر فرمول گلوکز را به‌صورت حلقوی درنظر می‌گیرند. به‌این ترتیب که ئیدروژن عامل الکلی موجود برروی اتم کربن شماره ۵ می‌تواند برروی اکسیژن عامل آلدئیدی منتقل شود ویک‌عامل **OH** دیگر بوجود آورد. اکسیژن عامل الکلی مربوط به اتم کربن شماره ۵ نیز با اتم کربن عامل آلدئیدی پیوند می‌یابد. درنتیجه درترکیب حاصل ظاهراً عامل آلدئیدی وجود نخواهد داشت و به‌همین علت نمی‌تواند بر معرف شیف اثرداشته باشد![1]

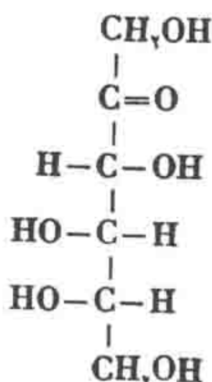


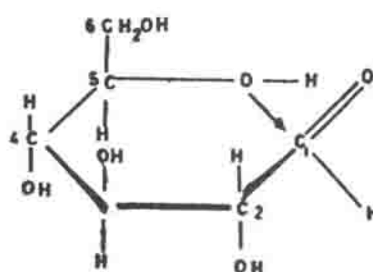
۱- انتقال ئیدروژن از موقعیت شماره ۵ به موقعیت شماره ۱ و حلقوی شدن مولکول به دو صورت زیر ممکن است :

←

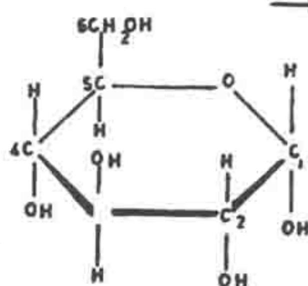
۱۶ـ فروکتوز (fructose)

یکی دیگر از قندهای ساده است که بیشتر در میوه‌های شیرین یافت می‌شود و مانند گلوکز یك قند شش کربنی به‌شمار می‌رود که دارای پنج عامل الکلی است . ولی برخلاف گلوکز که یك قندآلدئیدی است ، فروکتوز دارای یك عامل ستنی می‌باشد و بدین جهت ازجمله قندهای ستنی به‌شمار می‌رود و ستوهگزوز نامیده می‌شود. فرمول گسترده فروکتوز را می‌توان به‌صورت زیر نشان داد:

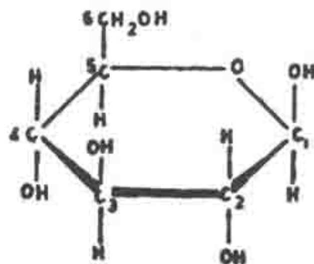




چگونگی تشکیل گلوکزهای حلقوی α و β از D ـ گلوکز



گلوکز نوع α



گلوکز نوع β

همانطور که ملاحظه میشود اختلاف گلوکز α و β در آرایش فضائی گروههای موجود برروی اتم کربن‌شماره یک است

در صدد بخاطر سپردن این فرمولها نباشید .

خواص گلوکز ۱ با فرمول α گلوکزوخواص گلوکز ۲ با فرمول β گلوکز مطابقت دارد . تحقیق نشان می‌دهد که در محلول‌های آبی ، گلوکزهای α و β و همچنین گلوکزباساختمان زنجیری بایکدیگر در حال تعادلند . معمولا غلظت گلوکز زنجیری درحال تعادل بسیارکم است .

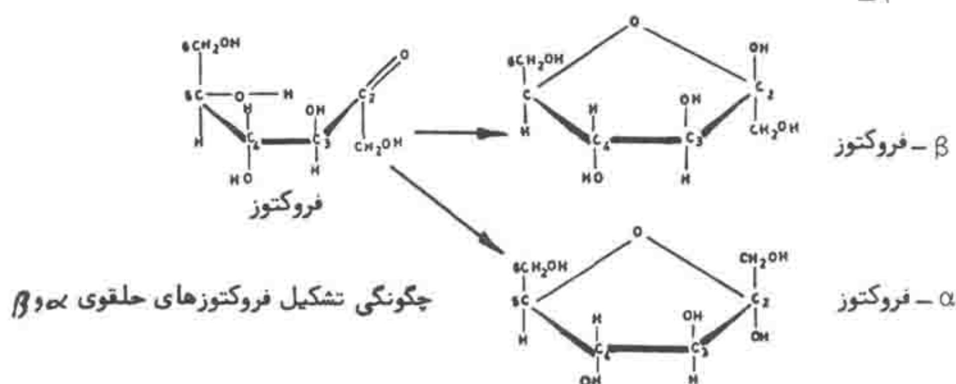
این فرمول نشان دهنده وجود ۳ اتم کربن نامتقارن و در نتیجه امکان پیدایش ۸ ایزومر نوری است که فروکتوز معمولی یکی از این هشت ایزومر به شمار می‌رود.

فروکتوز نیز می‌تواند به‌صورت حلقوی درآید. دراین مورد برخلاف گلوکز که حلقه‌ای شش گوش تشکیل می‌دهد، حلقه‌ای پنج گوش تشکیل می‌شود.[1]

۱۷ـ دوقندی‌ها :

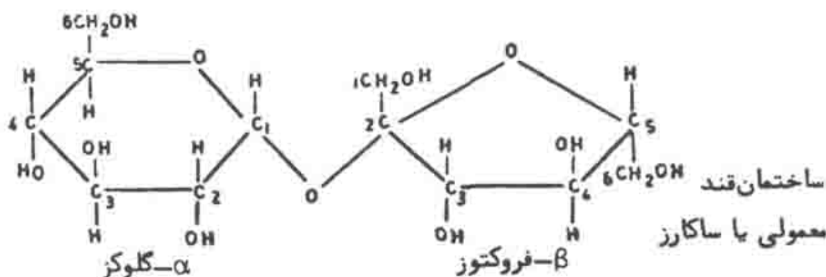
گلوکز وفروکتوز را قند ساده می‌دانیم زیرا نمی‌توان آنهارا ئیدرولیز کرد. به عبارت دیگر از ئیدرولیز آنها قند ساده‌تری به‌دست نمی‌آید. ایـن‌نوع قند را یك قندی یا منوساکارید (monosaccharide) می‌نامند. عده‌ای از ئیدراتهای کربن از دو مولکـول قند ساده تشکیل شده‌اند و از ئیدرولیـز آنها دو مولکـول قند ساده به دست می‌آید. ساکارز $C_{12}H_{22}O_{11}$ یاقندمعمولی(Sucrose) یکی‌ازدوقندیها یادی‌ساکاریدها (disaccharide) است و در اثرئیدرولیز به دو مولکول‌قندساده یعنی‌یك مولکول گلوکز و یك مولکول‌فروکتوز تبدیل می‌شود[2].

۱ـ



چگونگی تشکیل فروکتوزهای حلقوی α و β

۲ـ درمولکول ساکارز یك مولکول αـ گلوکز و یك مولکول βـ فروکتوز ازطریق دوگروه OH (یکی OH موجود برروی‌کربن شماره ۱ در αـ گلـوکز و دیگری OH موجود برروی‌کربن شماره ۲ در βـ فروکتوز) با حذف یك مولکول آب متحد شده‌اند.



ساختمان‌قند معمولی یا ساکارز

در صدد حفظ کردن فرمولهای فوق نباشید.

از دوقندی‌های مهم دیگر لاکتوز (Lactose ـ قندشیر) و مالتوز (maltose) را نام می‌بریم. لاکتوز در اثـر ئیدرولیز به دو مولکول قند ساده یکـی گلـوکز و دیگـری گالاکتوز (galactose) تبدیل می‌شود درصورتیکه از ئیدرولیز یك مولکول مالتوز فقط دو مولکول گلوکز به‌دست می‌آید.

۱۸ـ چند قندی‌ها (پلی‌ساکاریدها Polysaccharides):

نشاسته و سلولز پلی‌مرهای گلوکز هستند و به‌همین دلیل بر اثر ئیدرولیز به چندین‌مولکول گلـوکز شکسته می‌شوند. نشاسته و سلولـز برخلاف گلـوکز بـی‌مزه هستند و در آب حل نمی‌شوند.

نشاسته $(C_6H_{10}O_5)_n$ در بسیاری از سلولهای گیاهی به عنوان ذخیره گیاهی یافت‌می‌شود. سیب‌زمینی، ذرت، بـرنج و غیره منبع استخراج نشاسته هستند. چنانچه نشاسته را ئیدرولیز کنند، به مالتوز که یکی از دوقندی‌هاست تبدیل می‌شود. چنان‌که دیده شد از ئیدرولیز مالتوز نیز دو مولکول گلوکز به‌دست می‌آید. از ئیدرولیز نشاسته براثر جوشاندن با اسیدهای‌معدنی رقیق، مستقیماً گلوکز بدست می‌آید.

سلولز (Cellulose) نیز مانند نشاسته دارای فرمول کلی $(C_6H_{10}O_5)_n$ است و از سازنده‌های اصلی چوب والیاف نباتی چون‌پنبه‌وکنف بشمار می‌رود.

سلولز به مقدار قابل‌توجهی بوسیله حیوانات مصرف می‌شود ولی عده معدودی از آنها آنزیم‌هایی دارندکه می‌توانند سلولز را به یك قندی‌ها بشکنند تا قابل جذب حیوان باشد.

سلولز در نتیجه ئیدرولیز اسیدی به‌گلوکز تبدیل می‌شود. بعضی از میکـرو اورگانیسم‌ها می‌توانند سلولز را به اجزاءکوچك‌تر تجزیه نمایند. همین میکرواورگانیسم‌ها مسئول تخمیر مواد سلولزی هستند که درنتیجه متان و گاز دی‌اکسیدکربن تشکیل می‌گردد.

سلولزمواردکاربرد فراوانی‌دارد و درتهیه‌کاغذ، فیلمهای‌مختلف، موادپلاستیکی ومواد منفجره به‌کار می‌رود. مقدار قابل توجهی استات سلولز را از اثر اسید استیك، انیدریداستیك واسید سولفوریك غلیظ برسلولز به دست می‌آورند.

نیترات‌سلولز را نیز از اثر اسیدنیتریك و اسید سولفوریك برسلولزتهیه می‌کنند. نیترات سلولز در تهیه بعضی‌از مواد پلاستیکی مصرف می‌شود ولی‌بسیار قابل اشتعال است. تری‌نیترات سلولز به عنوان ماده منفجره مصرف می‌شود (پنبه باروتی).

همان‌طور که اشاره شد، نشاسته و سلولز هردو در اثر ئیدرولیز به‌گلوکز تجزیه می‌شوند ولی باید توجه داشت‌که میان این دوترکیب تفاوت مهمی‌از نظرساختمانی وجود دارد (منظور چگونگی پیوند مولکولهای گلوکز با یکدیگر است). ظاهراً در سلولز، مولکولهای β —

گلوکز به یکدیگر پیوند یافته و در نشاسته ، مولکولهای α — گلوکز به یکدیگر متصلند[۱].

پرسش و تمرین

۱ـ اگر از ۱ — پروپانول به‌کمك اسید سولفوریك غلیظ آب بگیریم چه ماده‌ای به‌دست می‌آید ؟

اگر ماده حاصل را مجدداً باآب ترکیب‌کنیم چه ماده‌ای تولید خواهد شد ؟ واکنش‌های لازم را بنویسید.

۲ـ از تأثیر ۳/۷ گرم الکل یك عاملی سیرشده با سدیم، 560^{cc} گاز ئیدروژن در شرایط متعارفی آزاد شده‌است. جرم مولکولی‌و فرمول مولکولی‌الکل را مشخص کنید و گسترده کلیه ایزومرهای‌آن را بنویسید.

۳ـ نقطه جوش استالدئید $21^{\circ}c$ ، اتانول 78° واتیلن‌گلیکول 197° است.چه علتی‌برای تفاوت زیاد نقطه جوش این سه ماده در نظر می‌گیرید؟

۴ـ الکل‌های زیر را برحسب‌کم شدن سرعت‌واکنش‌آن‌ها با اسیدکلریدریك درمجاورت کلریدروی مرتب‌کنید:



$(CH_3)_2CHOH$ ، $CH_3(CH_2)_2OH$ ، $(CH_3)_3COH$

۵ـ ماده‌شیمیایی به فرمول $C_4H_{10}O$ در واکنش با سدیم فلزی ئیدروژن آزاد می‌کند و با اسیدکلریدریك و کلرید روی به سرعت شیری رنگ می‌شود . فرمول ساختمانی‌آن را مشخص کنید .

۶ـ 100^{cc} محلول گلوکز ۱۰۸ گرم در لیتر را تخمیر الکلی کرده‌ایم . درجه الکلی

۱ـ ساختمان مولکول سلولز و نشاسته را می‌توان به‌صورت زیر نشان داد.



چگونگی پیوند مولکولهای گلوکز با یکدیگردرسلولز



چگونگی پیوند مولکولهای گلوکز با یکدیگر در نشاسته

مایع تولید شده را حساب کنید $(D=0/8)$.

۷ــ از اکسیداسیون 100^{cc} متیل‌الکل‌خالص $(D=0/8)$؛ ۱۲۰ گرم‌محلول ۴۵ درصد فرمالدئید به دست‌آمده است. بازده (راندمان) عمل را حساب کنید.

۸ــ چرا قوت اسیدی اسید فرمیك از اسیداستیك بیشتر است؟

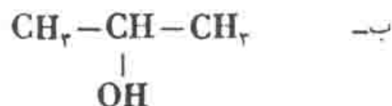
اسیدهای زیر را به‌ترتیب قوت اسیدی مرتب کنید و فرمول‌آنها را بنویسید.

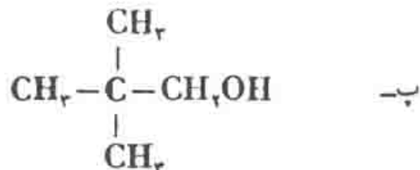
اسیدتری‌کلرواستیك ، اسیدتری فلوئوروواستیك ، اسید منوکلرواستیك.

۹ــ یك ترکیب شیمیایی با فرمول مولکولی $C_4H_6O_2$ در واکنش با سدیم فلـزی شرکت نمی‌کند ولی‌در واکنش با محلول سودسوزآور استات سدیم می‌دهد . فرمول‌ساختمانی این ماده را مشخص کنید.

۱۰ــ الکل‌های زیر را براساس خواص مشابه به دو دسته تقسیم کنید و علت انتخاب‌خود را توضیح دهید . کدامیك از این الکلها دارای ایزومر مؤثر بر نور پلاریزه است؟ چرا ؟

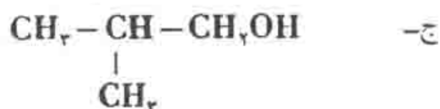
الف‌ــ

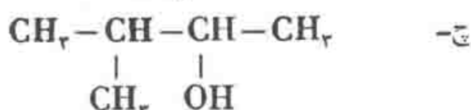

ب‌ــ


پ‌ــ


ت‌ــ


ث‌ــ


ج‌ــ


چ‌ــ


۱۱ــ ماده شیمیایی بافرمول $C_4H_{10}O$ برنور پلاریزه مؤثراست. فرمول گسترده و نام‌آن

را بنویسید.

۱۲ـ اسیدی است به‌فرمول $C_5H_{10}O_2$ که برنور پلاریزه مؤثر است. فرمول‌ساختمانی آنرا مشخص کنید.

۱۳ـ آنیلین در آب خالص بهتر حل می‌شود یا آبی که دارای مقدار کمی اسید است؟ چرا؟

۱۴ـ گسترده ایزومری از هپتان (C_7H_{16}) را بنویسید که دارای کربن نامتقارن باشد. نام این ماده را بنویسید.

۱۵ـ کدام‌یك ازمواد زیرنقطه جوش بالاتری دارد؟ چرا؟

الف‌ـ بوتانول $CH_3(CH_2)_3OH$ یا دی‌اتیل‌اتر $C_2H_5-O-C_2H_5$

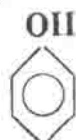
بـ کرزول $C_6H_4\langle^{CH_3}_{OH}$ یا متیل، فنیل‌اتر $C_6H_5-O-CH_3$

پـ اسید پروپانوئیك C_2H_5COOH یا استات متیل CH_3COOCH_3

۱۶ـ محلولی که دارای ۰/۱ مولار اسید منوکلرواستیك است به وسیله کاغذ pH مورد آزمایش قرارگرفته ودرنتیجه غلظت یون H^+ درآن $1/2 \times 10^{-2}$ مولار محاسبه شده‌است. مقدار ثابت اسیدی K_A را محاسبه کنید وآنرا با K_A اسید استیك مقایسه نمایید (K_A برای اسید استیك $1/8 \times 10^{-5}$ است). این تفاوت را چگونه توجیه می‌کنید؟

۱۷ـ درتهیه استات متیل ازاسید استیك و متانول، مقدار استردرحالت تعادل کم است. با توجه به‌اصل لوشاتلیه، چگونه می‌توان مقداراستات متیل را زیادکرد؟

۱۸ـ فنل معمولی را در نظر بگیرید



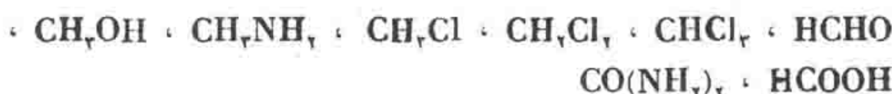
الف) زاویه $C\diagup^{O}\diagdown H$ را با توجـه به‌اربیتالهایی که اکسیژن در ترکیباتش به‌کار می‌برد، به‌طورتقریبی پیش‌گویی کنید.

ب) با توجه به این‌که دمای جوش بنزن $80°C$ است، درجه جوش فنل بالاتر است یا پایین‌تر؟ نظرخود را توجیه کنید.

پ) معادله یونیزاسیون فنل و خصلت پروتون دهی‌آن را درآب نمایش دهید.

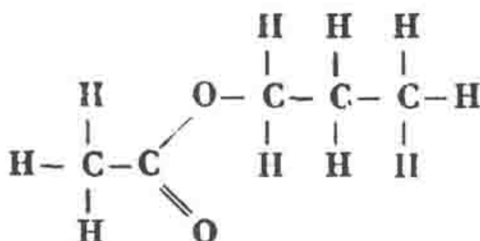
ت) درمحلول‌آبی فنل باغلظت ۱ مولار، $[H^+] = 1/1 \times 10^{-5}$ می‌باشد. مقدار K_A آن‌را محاسبه کنید.

۱۹- بالاترین عدد اکسیداسیون اتم کربن در CO_2 وپایین‌ترین عدد اکسیداسیون آن در CH_4 است. بین‌این دوحد، درترکیباتی که فقط یك اتم کربن داشته باشند، اعدادا کسیداسیون دیگری برای کربن وجود دارد. این اعداد را درترکیبات زیرمشخص کنید:



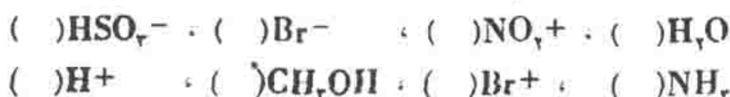
CH_3OH ، CH_3NH_2 ، CH_3Cl ، CH_2Cl_2 ، $CHCl_3$ ، $HCHO$ ، $HCOOH$ ، $CO(NH_2)_2$

۲۰- باتوجه به‌فرمول ساختمانی استرداده شده درزیر، فرمول اسید و الکلی راکه برای تهیه‌آن به‌کاررفته است، بنویسید:



۲۱- ۲٫۹۵ گرم استامید را از چندگرم‌کلرید استیل می‌توان تهیه کرد؟ بازده عمل صد درصد فرض شده است.

۲۲- گروههای زیررا تحت نام الف) الکتروفیل ب) نوکلئوفیل طبقه‌بندی‌کنید.

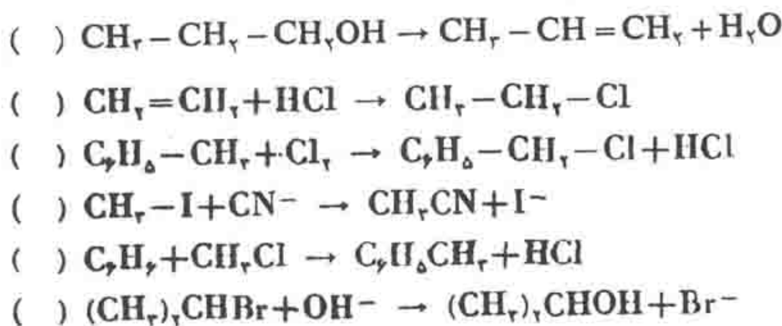


( ) HSO_3^- ، ( ) Br^- ، ( ) NO_2^+ ، ( ) H_2O

( ) H^+ ، ( ) CH_3OH ، ( ) Br^+ ، ( ) NH_3

۲۳- چگونه می‌توان متیل‌آمین را ازیدیدمتیل به‌کمك یك واکنش جانشینی نوکلئوفیلی بدست‌آورد؟ واکنش‌های لازم را بنویسید.

۲۴- واکنش‌های زیر را تحت عنوان های الف) جانشینی ب) افزایشی پ) حذفی، طبقه‌بندی کنید:



( ) $CH_3-CH_2-CH_2OH \rightarrow CH_3-CH=CH_2+H_2O$

( ) $CH_2=CH_2+HCl \rightarrow CH_3-CH_2-Cl$

( ) $C_6H_5-CH_3+Cl_2 \rightarrow C_6H_5-CH_2-Cl+HCl$

( ) $CH_3-I+CN^- \rightarrow CH_3CN+I^-$

( ) $C_6H_6+CH_3Cl \rightarrow C_6H_5CH_3+HCl$

( ) $(CH_3)_2CHBr+OH^- \rightarrow (CH_3)_2CHOH+Br^-$

۲۵- از ۱۲٫۰ گرم ۱- پروپانول چند میلی لیتر پروپن در شرایط متعارفی به دست می‌آید ؟ درجه خلوص ۱- پروپانول ۸۰ درصد است .

فصل سوم

برخی صنایع شیمی آلی

صنعت نفت

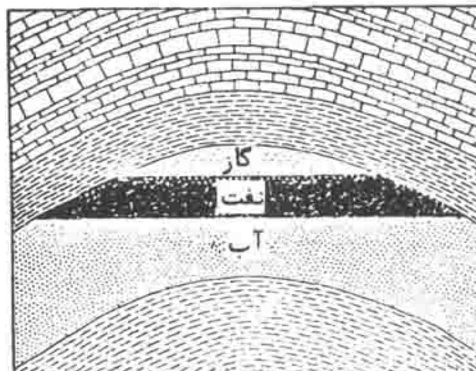
بشرازقرنها پیش به‌وجودنفت پی برده‌بود واین‌ماده روغنی‌شکل واعجاب‌آمیز ازدیربازمورد استفاده پیشینیان بوده‌است. نفت را OIL یا Petroleum (روغن سنگ) می‌نامند. در زبان اوستایی «نپتا» به‌معنی روغن معدنی است که کلدانیها و عربها آن را از فـارسی گرفته و نفت خوانده‌اند .

هم‌اکنون بیش از دوسوم انرژی مصرفی جهان ازنفت تأمین می‌شود. همچنین بیش ازنیمی ازترکیبات آلی شناخته شده ازفرآورده‌های نفتی به‌دست می‌آیند.

نفت مخلوطی از تعداد زیادی ئیدروکربنهای مختلف می‌باشد. قسمت اعظم مواد تشکیل دهندهٔ نفت شامل آلکانها (ئیدروکربنهای زنجیری سیر شده)، سیکلو آلکانها (ئیدروکربنهـای حلقوی سیر شده) وئیدروکربنهای معطر (آروماتیکها) می‌باشد. بدیهی است که نسبت این مواد درنفت استخراج شده از نقاط مختلف زمین متفاوت است.

نفت علاوه برئیدروکربنهای مختلف، کم و بیش دارای ترکیباتی از عناصـر دیگر مانند گوگرد ، نیتروژن و اکسیژن می‌باشد . **همانطوریکه در زمین شناسی خوانده‌اید میگویند نفت منشاء آلی دارد و از بقایای موجودات کوچك دریایی بنام پلانکتون بوجودآمده است .**

نفت تشکیل یافته به علت مایـع بودن و همچنین به‌علت خاصیت موئینگی محیط خود از خلال سنگها گذشته، زیریك طبقه غیرقابل نفوذ، دربالاترین قسمت یك‌چین خوردگی که تاقدیس نامیده می‌شود، ذخیره می‌گردد.



اکتشاف نفت - چون معمولاً نفت دراعماق زمین وجود دارد، برای کندن چـاه و دسترسی بهآن هزینه هنگفتی لازم است وباید قبلا با وسایل علمی تاآنجا که ممکن است از وجـود لایههای نفتگیر درزمین اطمینان حاصل کرد. در این راه از نقشه برداری هوایی وبررسیهای دقیق زمین‌شناسی ودیرین شناسی کمك می گیرند. با مطالعه سطح زمین و چین خوردگیهای آن و همچنین مطالعه روی فسیلهای موجود، پیش بینی‌های ارزنـدهای درباره لایههای زیـر زمینی یك منطقه صورت می گیرد. به‌کمك بررسیهای ژئوفیزیکی بهوسیله ثقل سنجی ولرزهنگاری نیز می‌توان با اطمینان بیشتری ساختمان تحت‌الارضی زمین را روشن کرد وتاقدیسهایی را که در زیر لایههای سطحی ازنظر پنهان هستند معلوم‌کرد وبهاین ترتیب بهوجود نفتگیرها پی‌برد.

اساس لرزه نگاری بهاین ترتیب است‌که برای اکتشاف منابع‌نفت بهوسیله انفجاردینامیت درزمین، لرزه مصنوعی ایجاد می‌کنند. امواج حاصل براثر انفجار، درزمین پائین رفته و پس‌از برخورد با طبقات مختلف زمین منعکس‌می‌شوند وبه روی زمین بازمی‌گردندودستگاههای‌لرزه‌نگارآنها را ثبت می‌کند.

با تفسیر ومطالعه خطوط روی نوار دستگاه، به ساختمان تحت‌الارضی ودرنتیجه به امکان وجود منابع نفت درآن ناحیه پی‌می‌برند.

باید دانست کـه اعمال فوق فقط ساختمان طبقات زیرزمین را مشخص می‌کند. وجود یا عدم نفت درهرناحیه فقط باکندن چاه معلوم می‌شود.

حفاری - برای حفرچاه ازمتههای دواری استفادهمی‌کنندکه‌کارآنها مانند متههای معمولی است.

این متهها دروسط دکلهای‌حفاری پولادین‌که بیش‌از۵۰ مترارتفاع دارند،قرار گرفته‌اندوبه وسیله موتور های بسیارقوی می گردند وزمین راحفرمی‌کنند.

برای بیرون‌آوردن خاك و خرده سنگهای تراشیده شده و خنك نگه‌داشتن‌سرمته از دوغاب مخصوصی‌که ازنوعی گل وآب وبرخی مواد شیمیایی تهیه می‌شود وآن‌راگل حفاری می‌نامند استفاده می‌کنند. این‌گل حفاری از درون لولهای که به سرمته مربوط است بـهدرون چاه وارد می‌شود وخردهسنگها را باخود حمل می‌کند، وازاطراف لوله خارج می‌شود وبراثرفشاری‌که بردیواره چاه وارد می‌کند ازریزش‌آن جلو گیری می‌نماید.

وقتی‌که مته به لایه نفت‌دار نزدیك می‌شود حبابهای گاز وآثارنفت درگل حفاری ظاهـر می‌شود. در این موقع لولهای بهدرون چاه می‌فرستند و خروج نفت را با شیرهایی دربالای آن کنترل می‌کنند.

معمولا فشار درونی چاه نفت کافی است‌که نفت را سالها بیرون براند ولـی هرگاه فشار کافی نباشد ازتلمبه استفاده می‌کنند.

با به‌کار بردن تکنیکهای جدید، توانسته‌اند چاههایی به‌عمق ۸ کیلومتر نیز حفر کنند. همچنین با نصب سکوهای شناور ودکلهای جدید حفاری در دریا، امکان حفر چاههای نفت درنقاطی کـه عمق‌آب درآن بیش از ۲۰۰ متراست فراهم گردیده است.

به‌علت فشار زیاد درون حفره نفتی، مقدار زیادی از گاز در نفت خام حل شده است. به همین دلیل نفت خامی راکه ازچاه بیرون می آید قبل ازانتقال دادن به‌پالایشگاه، ابتدا به‌دستگاه تفکیك مخصوصی می‌برند تا قسمت اعظم گازهای سبك وآب نمك‌آن را جدا سازند. گازی‌که مستقیماً ازچاههای نفت خارج می‌شود با گازی‌که به‌این‌وسیله ازنفت خام تفکیك می گردد، پس ازتصفیه به‌صورت گازطبیعی (Natural Gas) به‌وسیله شبکهٔ گاز رسانی برای مصارف‌سوخت وصنایع پتروشیمی توزیع می‌شود.

گازطبیعی نفت مخلوطی از ئیدروکربنهای سیرشده سبك مانند متان، اتان واندکی پروپان وبوتان است. قسمت عمده این‌گاز، متان ومقدار کمتری اتان می باشد. در این گازغالباً آثاری از نیتروژن، دی اکسیدکربن وگاهی سولفید ئیدروژن وهلیم وجود دارد.

هم اکنون اقدامات دامنه داری برای توسعه بهره‌برداری از منابع گاز و گسترش شبکه های گازرسانی در شهرهاو روستاهای مختلف کشوربعمل می‌آید در کشور جمهوری اسلامی‌ایران تعداد منازل و کارخانجاتی که از گاز طبیعی استفاده می‌کنند رو به افزایش است و در نظر است که تمام مردم ایران اعم از روستایی و شهری بتوانند از گاز طبیعی استفاده نمایند .

پالایش نفت[1] ـ پالایش‌نفت مجموعه عملیاتی است که به وسیله آنها بسیاری ازمواد گوناگون از جمله بنزین ،نفت سفید ، نفت‌گاز (گازوئیل Gasoil) ، گریس، قیر و غیره از نفت خام به‌دست می‌آید.

عملیات اساسی پالایش را به‌سه‌دسته کلی‌می‌توان تقسیم کرد. عمل جدا کردن، عمل تبدیل‌و عمل اصلاح فرآورده‌های نفتی:

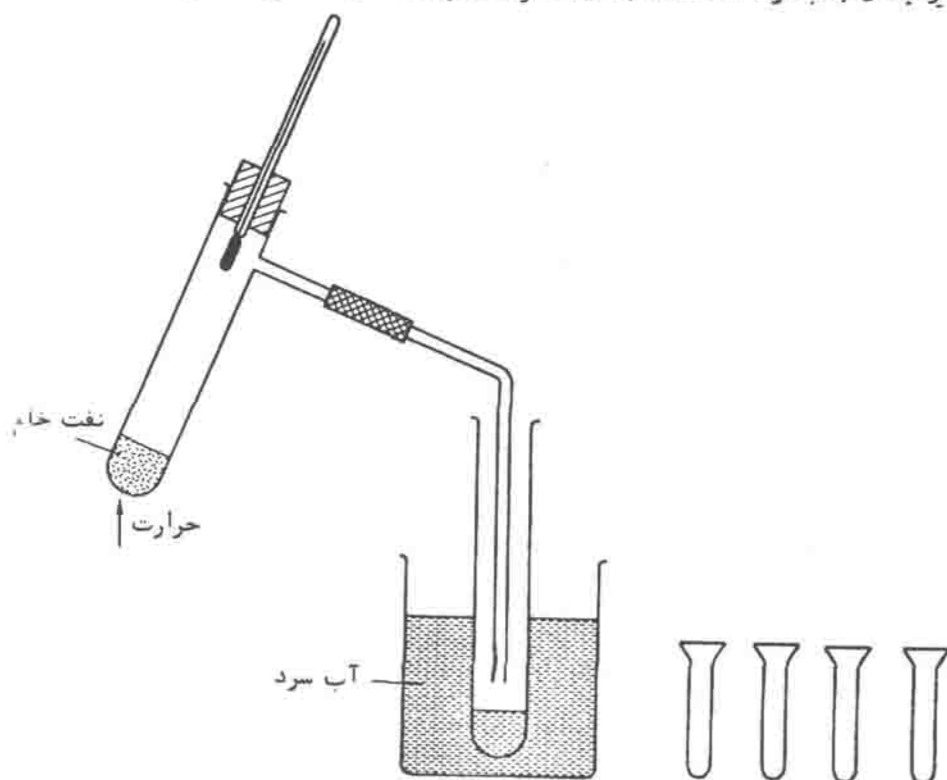
الف‌ـ جداکردن مواد ـ همان‌طورکه گفته شد، نفت خام مخلوطی ازئیدروکربنهای گوناگون است. برای آن‌که بتوانیم‌ازآنها استفاده‌کنیم بایدآنها را تا حد مطلوب از یکدیگرجدا کنیم. جدا کردن موادی‌که با هم مخلوط هستند به‌طرق مختلف امکان‌پذیر است.

درصنعت نفت، مخلوط ئیدروکربنها را حرارت داده‌تبخیر می کنند. آنگاه بخارات‌حاصل را دردستگاهی‌که برج تقطیر نامیده می‌شود، دردماهای متفاوت به‌مایع تبدیل می کنند ودرنتیجه

۱ـ Oil Refining

به فرآورده‌های گوناگونی می‌رسند . ایـن عمل را تقطیر جزء به جزء (Fractional- Distillation) می‌نامند .

آزمایش- ابزار ومواد مورد نیاز ـ دستگاهی مطابق شکل ، نفت خام. در حدود ۲ یا ۳ سانتیمترمکعب نفت خام را در لوله بریزید ویك تکه پنبه نسوز در لوله وارد کنید تا نفت خام بوسیله‌آن جذب‌شود. دستگاه را بملایمت‌حرارت‌دهید ومحصولات‌تقطیررا درلوله‌های‌جداگانه



باتوجه به‌درجه دماسنج جمع آوری‌کنید

لوله شماره ۱ تا دمای °۷۰

لوله شماره ۲ دمای ۷۰ تا °۱۳۰

لوله شماره ۳ دمای ۱۳۰ تا °۱۸۰

لوله شماره ۴ دمای ۱۸۰ تا °۲۴۰

لوله شماره ۵ باقیمانده

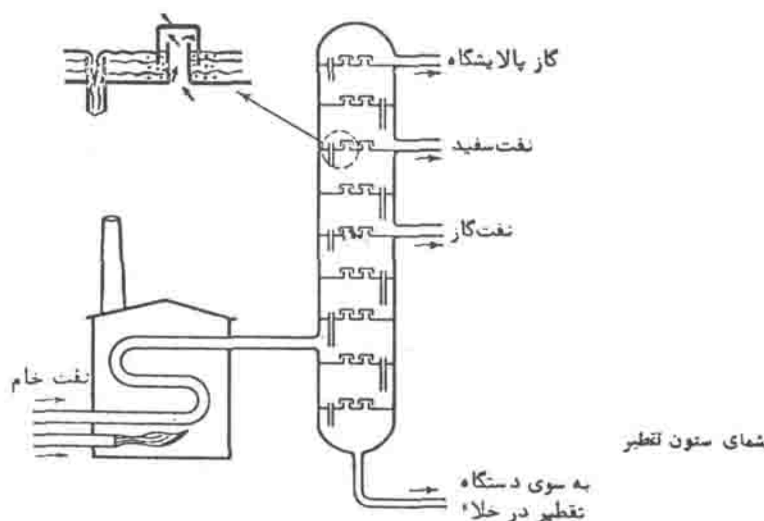
با توجه به‌رنگ وبوی هریك ازمحصولات، چند قطره ازهریك را درشیشه ساعتی بریزید وشعله‌ای به‌آن نزدیك‌کنید. کدام‌یك آسانتر شعله‌ور می‌شود و با دود کمتری می‌سوزد؟

هریك ازاین فرآورده‌ها خود مخلوطی ازئیدروکربنهای مختلفی است که نقطه‌جوش‌نزدیك به‌هم دارند.

درپالایشگاه در نخستین مرحله تقطیر، نفت خام را درون لوله‌هایی درکورهٔ مخصوصی تا حدود $350\ ^{\circ}C$ گرم می‌کنند. دراین دما بخشی از اجزاء فرارتـر آن می‌جوشد و بخش‌دیگـر همچنان به‌صورت مایع باقی می‌ماند. مخلوط را به برج تقطیر جزء به جزء هدایت می‌کنند. مایع داغ به‌سوی دریچه پائینی برج سرازیر می‌شود.

بخش تبخیر شده نیز روانه طبقات بالایی برج‌می‌شود. درهر طبقه‌که معمولا سینی نامیده می‌شود، چندین سوراخ کـه از بالا باکلاهك یا فنجان معکوسی پوشانده شده وجود دارد. بخارات متصاعد شده درزیر کلاهکها با مایعی‌که قبلا متراکم شده است برخورد می‌کند. بدین ترتیب مولکولهای سنگین‌تر بخار درمایع سینی باقی می‌ماند ومولکولهای سبکتر بالا می‌رود. چون طبقات بالاتر برج دمای‌کمتری دارند، مواد فرارتر مرتباً بالاتررفته وموادی‌که دیرجوش هستند در بخشهای پائینتر بمایع تبدیل می‌گردند.

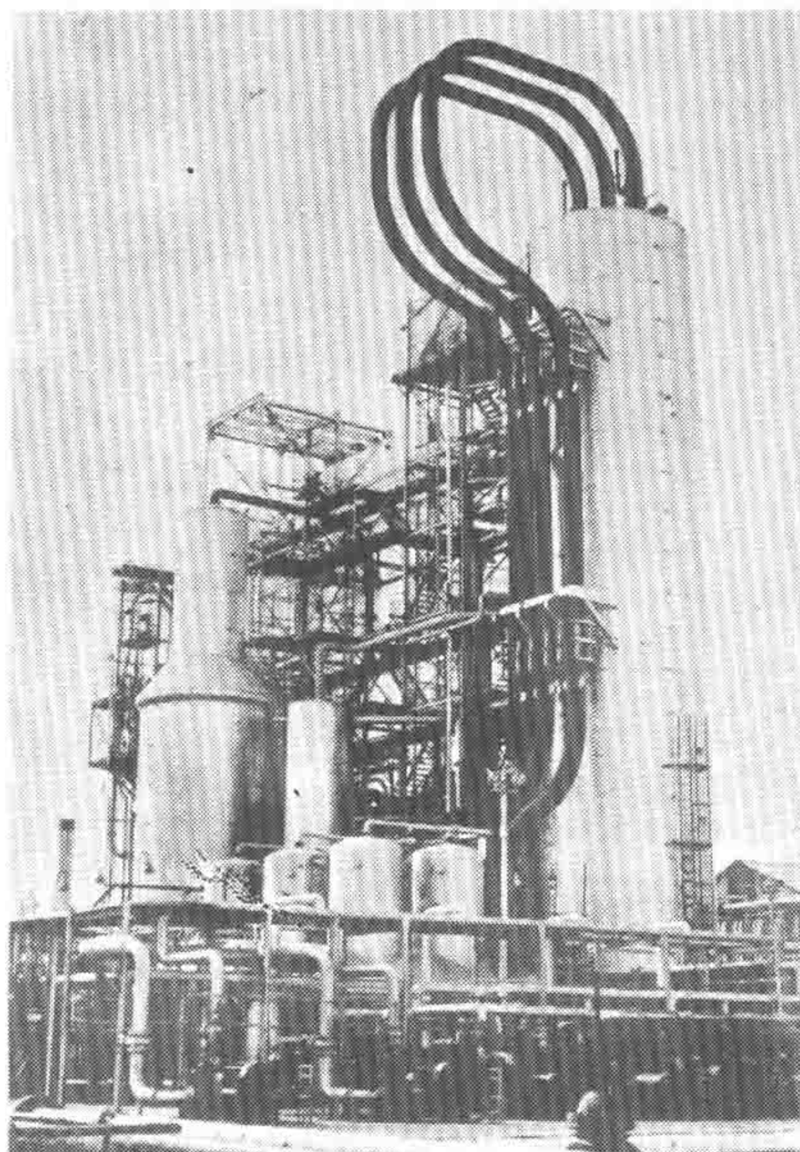
مهمترین فرآورده‌های حاصل از طبقات مختلف برج مطابق شکل شامل مواد زیر است:



شمای ستون تقطیر

۱- گازهای سبك پالایشگاه و بنزین (Refinery Gas and Gasoline) - باسردکردن این مخلوط،بنزین بمایع تبدیل شده‌از گازها جدا می‌گردد. بخشی ازاین گازها که اغلب شامل متان و اتان بوده و قابل تبدیل بمایع نیستند درپالایشگاه به عنوان سوخت به مصرف می‌رسد. بخش دیگر راکه شامل پروپان و بوتان است، دردمای معمولی براثر فشار به مایع تبدیل کرده در بشکه‌های فولادی به عنوان گاز سوختنی بـه مصرف سوخت خانگـی می‌رسانند.

۲- برش بنزین - این برش از ئیدروکربنهای تقطیر شده شامل ئیدروکربنهای سبك با نقطه‌های جوش مختلف است‌که حداکثر نقطه جوش‌آنها درحدود ۱۷۵ درجه می‌باشد.



دستگاه تقطیر آبادان

بخش فرارتر آن به نام اتر نفت (Petroleum Ether) به‌عنوان حلال مواد آلی و بقیه به‌صورت بنزین هواپیما[1] و بنزین موتورهای انفجاری مصرف می‌شود.

۳- برش نفت‌سفید (Kerosene) - حداکثر نقطه جوش این ئیدروکربنها که از دسته

۱- قبل از آنکه موتورهای جت در صنعت هواپیما سازی معمول شوند کلیه هواپیماها با موتورهای پیستونی مجهز بودند که سوخت آنها همان بنزین موتور هواپیما بود. درحال حاضر فقط هواپیماهای کوچك وبرخی انواع هلیکوپترها از آن استفاده می‌کنند.

قبلی سنگین‌ترهستند. درحدود °۲۵۰ است. نفت سفید معمولاً درچراغها و بخاریها و به عنوان سوخت هواپیماهای جت به‌مصرف می‌رسند.

۴- برش گازوئیل (نفت‌گاز)- حداکثر نقطه جوش ئیدروکربنهای این برش در حدود °۳۵۰ می‌باشد و در انواع موتورهای دیزلی مانند موتورهای مولد برق و لکوموتیو مصرف می‌شود.

مایع جمع‌آوری شده در پائین برج را، در فشار معمولی تقطیر نمی‌کنند زیرا تبخیر آن به دمای بالاتری نیاز دارد که در این دما، بخشی از ئیدروکربنهای‌آن به مولکولهای کوچکتر شکسته می‌شود. این مایع را در برج دیگری تحت فشار کم تقطیر می‌کنند (معمولاً آن را تقطیر در خلاء (Vacuum Distillation) می‌نامند).

می‌دانید که هرگاه فشار روی مایع کمتر باشد، در دمای پائین‌تر می‌جوشد. فرآورده‌های حاصل از این تقطیر شامل انواع‌روغنهای ماشین (روغنهای روان کننده برای چرخها ودنده‌ها)، موم‌ها (پارافین جامد برای ساختن شمع، عایقها و واکسها)، نفت کوره، همچنین قیر می‌باشد.

از نفت‌کوره نیز به عنوان سوخت ارزان در نیروگاههای تولیدبرق و بسیاری موارد دیگر نظیر حمامها و نانوائیها استفاده می‌شود.

ب- تبدیل - فعالیت پالایشگاهها منحصر به تفکیك نفت خام به اجزای آن نمی‌باشد. در پالایشگاه فعالیتهای فراوان‌دیگری انجام می‌گیرد. از آنجا که نیاز بازار مصرف فرآورده‌های نفتی‌همواره در حال تغییر است، پالایشگاه همگام‌با پیشرفت صنعت و تحولات اقتصادی‌ناگزیر است‌که‌کیفیت محصولات خود را با خواسته‌های بازار هم‌آهنگ‌سازد و همواره برحسب‌نیاز، تغییر و تبدیلی درساختمان مولکولی فرآورده‌ها و مشخصات‌آنها به عمل‌آورد. برای مثال در ابتدای قرن بیستم، بیشترین‌نیاز مردم به نفت‌سفید بود که برای روشنایی‌به‌کار می‌رفت. با توسعه موتورهای انفجاری نیاز به بنزین افزایش یافت. ازسوی‌دیگر با دسترسی به الکتریسیته‌ارزان نیاز به نفت‌سفید کم شد. دربیست سال گذشته مجدداً بامصرف روزافزون نفت سفیددرموتورهای جت، نیاز به نفت سفید باکیفیت‌گوناگون و ویژه افزایش یافت.

در یك پالایشگاه مدرن، اجزاء نامرغوب وکم مصرف به اجزاء مرغوب تبدیل می‌گردد. از یکسو می‌توان مولکولهای سنگین نفتی مانندمولکولهای گازوئیل را به مولکولهای‌سبکتری چون بنزین خردکرد و از سویی می‌توان دو یا چند مولکول موجود در یك فرآورده سبك و فرار را با یکدیگر ترکیب‌کرد و مولکولهای سنگین‌تری بوجودآورد. این‌نوع «بازی با مولکولها» و تبدیل نوعی به نوع دیگر از مهمترین فعالیتهای پالایشگاه نفت می‌باشد.

یکی‌از مهمترین تبدیلها درصنعت نفت کراکینگ[1] نام دارد. در عمل کراکینگ ، مولکولهای بزرگ به مولکولهای کوچك درهم شکسته می‌شوند. می‌توان واکنش‌زیر را مثالی‌از کراکینگ دانست:

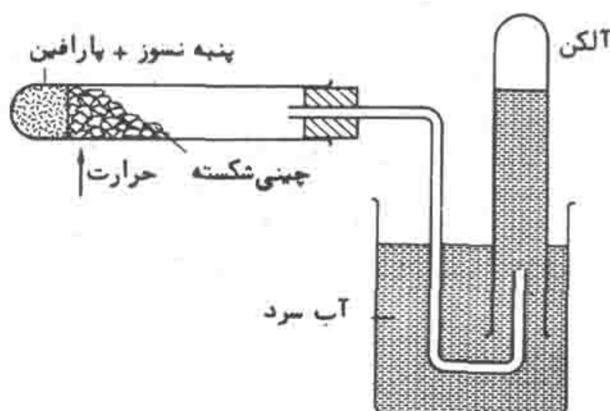


$$C_{12}H_{26} \longrightarrow C_{5}H_{10} + C_{7}H_{16}$$

هپتان (ئیدروکربن‌سیرشده) پنتن (ئیدروکربن‌سیرنشده) دودکان (درنفت‌سفید)

عمل‌کراکینگ ممکن است در اثـرحرارت‌و فشار ، بدون‌کاتالیزور و یا به‌کمك کاتالیزور صورت بگیرد . هرگاه‌کراکینگ‌فقط به‌وسیله حرارت انجام بگیرد ، آن راکراکینگ حرارتی می‌گویندکه در دمای بالاتر انجام می‌گیرد و درقدیم بیشتر مورد استفاده بوده است، و هرگاه به کمك کاتالیزور انجام گیرد کراکینگ کاتالیزوری **(Catalytic Cracking)** نامیده می‌شود .

آزمایش - ابزار و مواد موردنیاز- دستگاهی مطابق شکل ، چند تکه پارافین جامد (شمع پارافینی) .



چندتکه پارافین جامد درلوله‌آزمایش بریزید وکمی‌آن را گرم‌کنید و یك تکه پنبه نسوز روی‌آن قرار دهید تا کاملاً پارافین ذوب شده را به‌خود جذب‌کند . چندتکه چینی شکسته روی آن بریزید و دستگاه را مطابق شکل نصب‌کنید . دستگاه را حرارت دهید و بخارات حاصل‌را در سطح‌آب جمع‌آوری‌کنید . در این عمل‌مولکولهای سنگین‌شکسته شده و مقداری‌ئیدروکربن اتیلنی تولید می‌کند . برای پی‌بردن به وجود ئیدروکربن اتیلنی چند قطره آب بـرم در لوله دارای‌گاز بریزید . چه تغییری ایجاد می‌شود ؟

درحال حاضرتقریباً اغلب اعمال صورت‌گرفته درکراکینگ حرارتی‌را می‌توان با استفاده

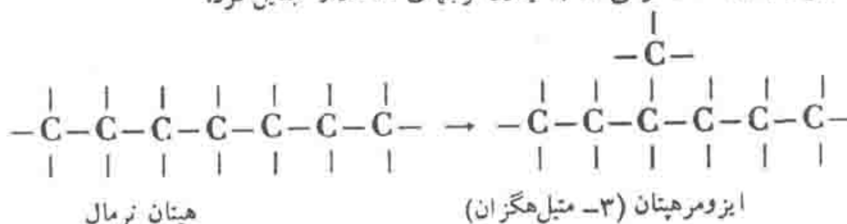
---

۱ ــ کراکینگ(**Cracking**)به‌معنی خردکردن

ازکاتالیزور در دمای کمتر و فشار پائین‌تر انجام داد. این‌کاتالیزورها اغلب از نوع سیلیس یا آلومین هستند.

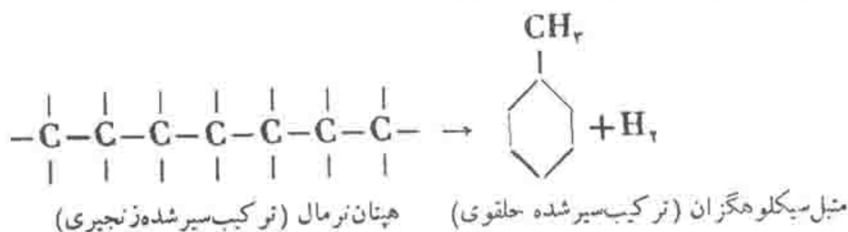
امتیاز مهم کراکینگ کاتالیزوری ، امکان تغییر شرایط و کنترل محصولات برحسب دلخواه و تهیه انواع فرآورده‌های مرغوبتر و گرانبهاتراست. مثال تبدیلهای انجام یافته در کراکینگ کاتالیزوری به‌قرار زیر است.

۱- تبدیل به ایزومر (Isomerization) - در این روش می‌توان ئیدروکربنهای زنجیری بدون شاخه فرعی را به ئیدروکربنهای شاخه‌دار تبدیل کرد.

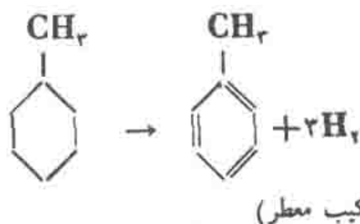


هپتان نرمال — ایزومرهپتان (۳- متیل‌هگزان)

۲- حلقوی‌کردن (Cyclization) - باگرفتن ئیدروژن از یك ئیدروکربن زنجیری سیرشده بدون شاخه فرعی می‌توان‌آن را به‌ئیدروکربن سیر شده حلقوی و یا ئیدروکربن معطر تبدیل نمود. برخی از این ترکیبات برای بهسوزی بنزین و برخی دیگر به‌عنوان ماده اولیه در صنایع پتروشیمی به‌کار می‌روند. مثال این واکنش‌ها:



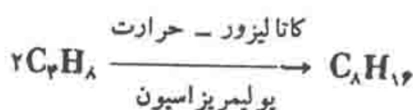
هپتان‌نرمال (ترکیب‌سیرشده‌زنجیری) — متیل‌سیکلوهگزان (ترکیب‌سیرشده حلقوی)



تولوئن (ترکیب معطر)

<u>پولیمریزاسیون و الکیلاسیون</u> (Polymerization و Alkylation) — باتوجه به فراوانی گازها و فرآورده‌های‌سبك حاصل‌از اعمال کراکینگ‌می‌توان از نوع دیگری‌واکنش استفاده کردکه درآن مولکولهای کوچکتر با یکدیگر ترکیب می‌شوند و مولکولهای بزرگتری به‌وجود می‌آیند. در پولیمریزاسیون از ترکیب فرآورده‌های گازی‌شکل یکنواخت سبك‌می‌توان سوخت بنزینی مایع تهیه نمود. مثال‌آن ترکیب دو مولکول‌ئیدروکربن سیرنشده بوتن‌بایکدیگر

است :

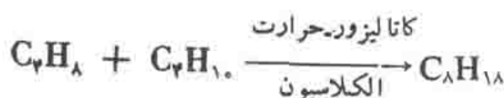


$$2C_4H_8 \xrightarrow[\text{پولیمریزاسیون}]{\text{کاتالیزور ـ حرارت}} C_8H_{16}$$

بوتن یکی از ایزومرهای اکتن

با عمل ئیدروژناسیون می‌توان اکتن حاصل را به ایزومری از اکتان C_8H_{18} که یك ئیدروکربن سیرشده است تبدیل کرد.

در الکیلاسیون می‌توان یك ئیدروکربن سیر نشده مانند بوتن را با یك ئیدروکربن‌سیرشده مانند ایزوبوتان ترکیب کرد و ئیدروکربنی مانند ایزواکتان تهیه نمود.



$$C_4H_8 + C_4H_{10} \xrightarrow[\text{الکیلاسیون}]{\text{کاتالیزور-حرارت}} C_8H_{18}$$

بوتن(سیرنشده) ایزوبوتان(سیرشده) ایزواکتان

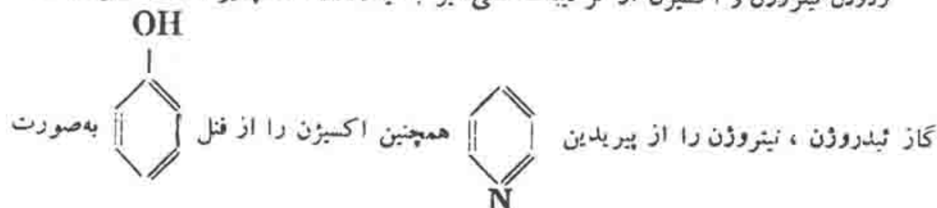
بنابراین با اجرای اعمال گوناگون فوق می‌توان گازهایی که از تقطیر یا از چاههای‌نفت به‌دست می‌آیند، همچنین گازهایی راکه ازکراکینگ حاصل می‌شوند به *انواع* بسیار مرغوب بنزین و فرآورده‌های گرانبهای دیگر تبدیل کرد.

ج ـ تصفیه فرآورده‌های نفتی - بنزین یا مواد نفتی دیگری که به روشهای تقطیر و غیره به دست می‌آیند کاملا آماده مصرف نیستند و معایبی دارند. آخرین مرحله پالایش، زدودن ناخالصی‌ها یا برخی مواد نامرغوب و مزاحم و رسیدن به فرآورده‌های‌نهایی و مرغوب‌است. یکی‌از مهمترین ناخالصی‌ها ترکیبات گوگرد دار است که عموماً بدبو هستند و سوختن‌آنها نیز گازهای سمی و زیان‌آور پدید می‌آورد.

برای زدودن‌گوگرد از فرآورده‌های نفتی، می‌توان این فرآورده‌ها را با ئیدروژن در مجاورت‌کاتالیزور ترکیب‌کرد. گوگرد در این عمل به صورت H_2S از ترکیب آلی حذف می‌شود.

برای بازیافتن‌گوگرد از H_2S نیز از دستگاههای دیگری استفاده می‌شود.

زدودن نیتروژن و اکسیژن از ترکیبات نفتی نیز با ئیدروژن امکان‌پذیر است. برای مثال



گاز ئیدروژن، نیتروژن را از پیریدین [N] همچنین اکسیژن را از فنل [OH] به‌صورت آمونیاك و آب حذف می‌کند و آنها را به ئیدروکربن تبدیل می‌نماید.

علاوه براین چون در برخی اعمال کراکینگ نوعی ئیدروکربن سیرنشده پدید می‌آید که از پیوند یافتن آنها با یکدیگر، مواد صمغی به‌وجود می‌آید، برای خارج کردن این فرآورده‌ها و همچنین ئیدروکربنهای آروماتیك وقسمتی از ترکیبات گوگردی، مواد نفتی را با SO_2 مایع مجاور می‌کنند تا مواد ذکر شده درآن حل شده و جدا شود.

با توجه به مجموع اعمال انجام‌یافته در پالایشگاه می‌توان پی‌برد که یك پالایشگاه امروزی در حقیقت یك مجتمع صنعتی پیچیده است که نیاز به آخرین تکنولوژیها در سطح وسیعی از علوم و فنون مختلف دارد.

میزان بهسوزی بنزین ـ عدداکتان ـ می‌دانیم که در ماشینهای درون‌سوز، مخلوط بخار بنزین و هوا درون سیلندر، پس از فشرده شدن، به‌وسیله جرقه الکتریکی منفجر می‌شود.

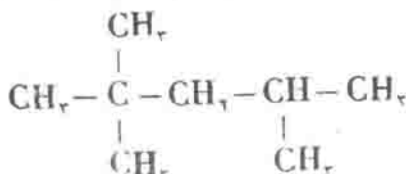
گازهای حاصل در اثر گرمای شدید تولیدشده به شدت منبسط شده موجب راندن پیستون می‌شوند. چنانچه این عمل به‌طور یکنواخت انجام شود و انفجار به‌موقع صورت گیرد، فشار به‌طور مداوم بر پیستونها وارد می‌آید و موتور خوب و منظم‌کار می‌کند. ولی اگـر مخلوط قابل احتراق هنگام‌فشرده شدن یعنی زمانی که هنوز پیستون به نقطه بازگشت نـرسیده و قبل از ایجاد جرقه، براثر گرمای حاصل‌از تراکم منفجر شود، ضربه‌های بی‌موقع و نامرتبی برپیستون وارد می‌آید و از موتور صدای «تق‌تق[1]» شنیده می‌شود. وقتی که موتور دچار تق‌تق می‌شود، بنزین به‌طور کامل نمی‌سوزد. قدرت موتورکاهش می‌یابد و ارزش آن زیاد می‌شود و بالاخره موتور زودتر فرسوده می‌گردد. بنزین مرغوب آن است که به هنگام احتراق در موتور موجب تق‌تق نشود.

ئیدروکربنهای شاخه‌دار مانند «ایزواکتان» و ئیدروکربنهای حلقوی سیر شده، همچنین ئیدروکربنهای آروماتیك دیرتر و آرامتر می‌سوزند و بنابراین در موتورتق‌تق ایجاد نمی‌کنند ولی برعکس ئیدروکربنهای زنجیری بی‌شاخه مـانند هپتان احتراق زود و سریعی دارنـد و بنابراین سوخت خوبی برای اتومبیل به حساب نمی‌آیند.

میزان خاصیت ضـد تق‌تق (Antiknocking) یك سوخت معین از عدداکتان آن مشخص می‌شود. عدداکتان‌بنزین (Octane Number of Gasoline) عددی است که به‌طور قراردادی برای «ایزواکتان[2]» که سوخت خوبی است معادل ۱۰۰ و برای هپتان

۱ـ اصطلاح تق‌تق در مقابل اصطلاحات Knocking و Detonation آورده شده است.

۲ـ منظور از ایزواکتان دراین مورد، ۲، ۲، ۴ ـ تری متیل پنتان است.



نرمال که سوخت بسیار بدی است، صفر تعیین شده است. عدداکتان هرسوخت دیگری بامقایسه مخلوطی ازاین دوبه‌وسیله ماشین استانداردمخصوصی معین می‌شود. مثلا هرگاه اثر تق‌تق بنزین معینی با اثر تق‌تق مخلوط ۱۰ حجم هپتان نرمال و۹۰ حجم ایزواکتان برابرباشد عدداکتان بنزین مزبور ۹۰ می‌باشد. واضح است کـه هرچه عدداکتان یك سوخت بیشتر باشد، سوخت بهتری به‌شمار می‌آید.

هنگامی که این قرارداد درمورد عدداکتان به عمل‌آمد سوختی بهتر از «ایزواکتان» شناخته نشده بود ولی امروزه موادی بهتر از «ایزواکتان» تهیه شده است که عدداکتان آنها از ۱۰۰ نیز تجاوز می‌کند.

به‌طورکلی عدداکتان ئیدروکربنهای زنجیری بدون شاخه فرعی، پائین و ئیدروکربنهای سیرشده حلقوی دارای عدداکتان متوسط می‌باشند، درصورتیکه ئیدروکربنهای زنجیری سیرشده پرشاخه وئیدروکربنهای معطر عدداکتان بالائی دارند.

با افزودن برخی ترکیبات دیگر به‌ویژه تترااتیل سرب $Pb(C_2H_5)_4$ به‌بنزین ازخاصیت تق‌تق‌آن‌کاسته می‌شود وعدداکتان‌آن بالا می‌رود. چون بنزین حاصل ازتقطیریاکراکینگ دارای عدداکتان دقیق ومناسبی نیست معمولا از تترا اتیل سرب برای تنظیم عدداکتان بنزین تا میزان مناسب استفاده می‌کنند. سرب موجود در این ماده به‌صورت اکسید سرب درمی‌آید که ممکن است در موتور اتومبیل رسوب کرده باعث آسیبهایی به‌موتورگردد. برای جلوگیری از رسوب کردن‌آن، مقداری‌برمید اتیلن (۱،۲-دی برمواتان) $C_2H_4Br_2$ نیز به‌بنزین اضافه می‌کنند. برمید سرب حاصل به‌هنگام سوختن بنزین درگرمای موتور تصعید می‌شود وبخارات‌آن همراه باگازهای احتراق ازراه لوله اگزوز خارج می‌شود .

تفاوت بنزین معمولی وبنزین سوپر در عدداکتان آنهـاست. درکشورما عدداکتان بنزین معمولی ۹۰ وبنزین سوپر ۹۷ است. برای بالا بردن عدداکتان دربنزین سوپرمعمولا از روش ایزومریزاسیون استفاده می‌کنند.

تلاشهای انجام شده برای مبارزه باآلودگی هوا - هرچند درگذشته، صنایع را مسئول عمده آلودگـی هوا قلمداد می‌کردند ولی اکنون با تعداد روزافزون وسایط نقلیه درسراسر جهـان منبع اخیر نقش عمده‌ای در آلودگی هوا ایفا می‌کند وبیشترین درصدرا ازلحاظ عوامل‌آلوده کننده محیط زیست دارا می‌باشد. به‌همین‌دلیل درچند سال‌گذشته اقدامات پی‌گیری جهت تعیین استاندارد ضدآلودگی وسایط نقلیه دربسیاری‌ازکشورهای‌پیشرفته‌به‌عمل‌آمده ودرحال اجراست.

یکی ازاقدامات ، کاهش تدریجی میزان تترا اتیل سرب طی ۱۰ سال گـذشته رسیدن به مرحله قطع نهایی‌آن است. بدیهی است که اجرای این امر با انجام‌دادن برخی تغییرات در

کراکینگ ودرساختمان موتور مصرف کننده بنزین صورت می گیرد.

بااجرای قوانین ضدآلودگی وتعیین استانداردهای مخصوص موتور در برخی کشورها ، تغییرات عمده‌ای درموتورهای بنزینی درحال انجام است که نتایج چشمگیری به شرح زیرنشان داده است.

الف– ازمیزان ئیدروکربنهای نسوخته در موتورکه وارد هوا می‌شد، به نسبت ۸۰ درصد کاسته شده است.

ب– گاز سمی منوکسیدکربن خارج شده ازلوله اگزوز به میزان ۶۵ درصد کاهش یافته است .

پ– اکسیدهای نیتروژن به‌میزان قابل ملاحظه‌ای کم شده است.

کاهش این مواد سمی نتیجه تغییراتی به‌شرح زیراست:

اولا– درکاربوراتور اتومبیلها تغییراتی‌داده شده تابتوانند به‌صورت خودکار نسبت‌سوخت به‌هوا راکنترل کنند؛

ثانیاً – تبدیل کننده کاتالیزوری در سر راه گازهای خروجی اگزوز نصب گردیده تا ئیدروکربنهای نسوخته و منواکسیدکربن را بسوزانند و اکسیدهای نیتروژن را تجزیه کنند.

ثالثاً– سیستم‌تولید جرقه الکتریکی بهبودیافته‌است تا احتراق به‌صورت‌کاملتری انجام شود.

صنایع پتروشیمی – بیش از نیم‌قرن از مصرف فرآورده‌های نفتی به‌صورتی غیر از سوخت می گذرد[1]. به‌مرورزمان‌وباپیشرفت‌علم و تکنولوژی، انسان تعداد روزافزونی‌از ئیدروکربنها را به‌طور خالص‌از سایر فرآورده‌های نفتی جداکرده وبه‌مصرف تولید سایرمواد شیمیایی و صنعتی رسانیده‌است.صنایع‌وابسته‌به‌نفت‌راکه‌ازموادنفتی‌محصولات‌غیرنفتی‌تهیه می کنند، صنایع‌پتروشیمی می‌نامند. مواد اولیه حاصل‌از صنعت نفت که برای تهیه سایر فرآورده‌های شیمیایی به‌کار می‌رود مواد پتروشیمی نامیده می‌شوند.

درحال حاضر از کل ئیدروکربنهای تولیدی درجهان فقط حدود پنج درصد به‌عنوان مواد اولیه درصنایع پتروشیمی به مصرف می‌رسد ولی‌ارزش‌فرآورده‌های ساخته شده از این پنج‌درصد درحدود ۲ برابر ارزش محصولات نفتی است که از بقیه ۹۵ درصد ئیدروکربنهای تولیدی به فروش می‌رسد . بنابراین کاملاً منطقی است که حتی المقدور از مصرف این ئیدروکربنها به عنوان مولد انرژی جلوگیری به عمل آید و اولویت خاصی برای استفاده از این ذخایر باارزش و محدود در دنیا در صنایع‌پتروشیمی داده‌شود.

۱– در ۱۹۱۸ در آمریکا از پروپن به دست‌آمده از مواد نفتی ، پروپانول تهیه کردند.

گسترش صنایع پتروشیمی اثرات بسیار چشمگیر و پراهمیتی درپیشرفت اقتصادی و توسعه صنایع و بالابردن سطح تکنولوژی درجهان و درسالهای اخیر در ایران داشته است.

به‌علت تنوع زیاد فرآورده‌های پتروشیمی‌فقط به آن‌قسمت ازآنهاکه هم اکنون در ایران درحال تهیه یا مشمول طرح درحال تأسیس است اکتفا می کنیم.

فرآورده‌های پتروشیمی‌کارخانه‌کود شیمیایی شیراز و مجتمع خمینی ـ در این دومجتمع با استفاده از گازئیدروژن حاصل ازگاز طبیعی و نیتروژن هوا ، سالانه صدها هزار تـن آمونیاك تهیه می‌شود . آمونیاك حاصل همراه با موادديگربرای ساختن مقادیرعظیمی اوره، اسیدنیتریك، نیترات آمونیم ، کودهای مخلوط و غیره به کار می‌رود. در این مجتمعها همچنین مواد دیگـری از قبیل کربنات سدیم، فسفات سدیم،گوگرد، اسید سولفوریك و اسید فسفریك نیز تهیه‌می‌شود.

مجتمع‌پتروشیمی‌آبادان ـ با استفاده ازگاز اتیلن و پـروپن حاصل از پالایشگاه نفت آبادان سالانه مقادیر زیادی‌پلاستیك نوع P.V.C همراه با هزاران‌تن سودسوزآور و نوعی‌فرآورده شیمیایی به‌نام دودسیل بنزن تهیه می‌شود.

چنانکه قبلاً دیدیم ازماده اخیردرکشور ما برای تهیه پودرهای رخت‌شویی (مواد پاك‌کننده غیر صابونی) استفاده می کنند . طبق طرح دیگـری قرار است انواع فرآورده‌های شیمیایـی آروماتیك در آبادان تهیه شود .

طرحهای جدید درحال‌اجرای مجتمع‌پتروشیمی‌ایران ـ نیپون[1]ـ این‌مجتمع که از بزرگترین مجتمعهای‌پتروشیمی‌دنیا خواهد بود مطابق طرح فعلی عهده‌دار تهیه مقادیر زیادی مواد شیمیایی گوناگون از قبیل مواد زیر می‌باشد:

کلریداتیلن ، کلریدوینیل ، پلی‌اتیلن ، پلی‌پروپیلن ، کائوچوی مصنوعی ، بنزن ، آنیلین و مشتقات‌آن ، سودسوزآور و گاز مایع.

بالاخره‌باید ازکارخانه دوده‌سازی (کربن‌بلاك) اهواز نیزنام بردکه این‌ماده را از سوختن ناقص‌گاز طبیعی تهیه می‌نماید . ماده اخیر در رنگسازی و لاستیك‌سازی و برخی‌صنایع دیگر اهمیت فراوان دارد .

در پایان یادآور می‌شویم که صنایع مهم دیگری چون تهیه سایرانواع پلاستیکهاونایلن‌ها، الیاف مصنوعی، داروهای‌گندزدا و حشره‌کشها ، شامپوها و کـرمهای زیبایی ، مواد منفجره و غیره نیز وابسته به صنایع پتروشیمی است . شمای صفحه بعد بـرخی از فرآورده‌های صنایع پتروشیمی را نشان می‌دهد .

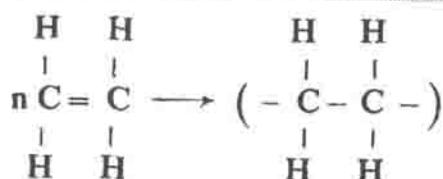
۱ـ Iran_Nipon

برخی از مواد فراورده‌های پتروشیمی حاصل از صنعت نفت

پولیمرها ـ ماکرو مولکولهای مصنوعی

ترکیباتی‌مانند نشاسته، سلولز و مواد پروتئینی نمونه‌هایی از پولیمرهای طبیعی هستند. پولیمرها یا ماکرومولکولها، مولکولهایی با جرم مولکولی‌بسیار زیاد هستند که از به‌هم‌پیوستن مولکولهای ساده به وجود آمده‌اند. این مولکولهای‌ساده اولیه راکه واحدهای‌ساختمانی‌هستند، منومر (monomere) می‌نامند. مثلاً درنشاسته و سلولز واحد ساختمانی گلوکز است و در پروتئین‌ها اسیدهای آمینه واحد ساختمانی را تشکیل می‌دهند. بسیاری از پولیمرهای مهم در طبیعت وجود ندارند و به روشهای آزمایشگاهی تهیه می‌شوند. اکثرآنها از زنجیرهای بسیار طویل تشکیل شده‌اند. در بعضی موارد این زنجیرهای طویل درجهت عرضی نیز با یکدیگر ارتباط دارند.

تعدادی از پولیمرها از ترکیباتی که دارای پیوند دوگانه کربن ـ کربن می‌باشند به‌روشی که‌آن را پولیمریزاسیون افزایشی (Addition Polymerization) می‌نامند تشکیل می‌شوند. مثلا همان‌طورکه قبلا نیز اشاره کردیم، اتیلن تحت فشار زیاد و درحرارت ۱۰۰ تا ۴۰۰ درجه پولیمریزه می‌شود. پولیمر حاصل را پولی‌اتیلن یا پولیتن می‌نامند.

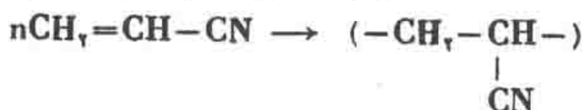


$$nCH_2=CH_2 \longrightarrow (-CH_2-CH_2-)$$

در واکنش بالا ترکیب آنقدر ادامه پیدا می‌کند تا زنجیرهایی‌متشکل از صدها یا هزارها واحد ساختمانی $-CH_2-CH_2-$ به دست‌آید. جرم مولکولی پولی‌اتیلن بین هزار تا بیست هزار تغییر می‌کند.

پولیمرهای پراهمیتی‌از پولیمریزاسیون مشتقات اتیلن به‌دست آمده است.

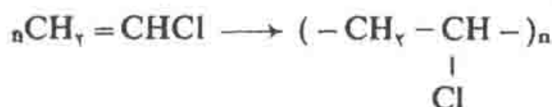
مثلا اورلون (Orlon) واکریلان (Acrilan) پلیمرهای اکریلونیتریل به فرمول $CH_2=CH-CN$ می‌باشند. ساختمان این پولیمرها به‌صورت زیر نمایش داده می‌شود.



$$nCH_2=CH-CN \longrightarrow (-CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}-)$$

اکریلونیتریل (سیانیدوینیل)　　　　اورلون

کلریدوینیل $CH_2=CHCl$ ازمونومرهای بسیار مهم درتهیه پلاستیکهای وینیلی می‌باشد.

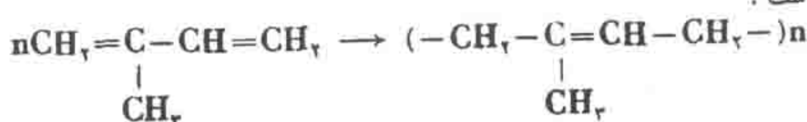


$$nCH_2=CHCl \longrightarrow (-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-)_n$$

پلی کلرید وینیل (P . V . C) کلرید وینیل

کائوچوی‌طبیعی پولیمر ئیدروکربنی‌است که در مولکول خود دارای دو پیوند دوگانه است و ۲– متیل –۱، ۳– بوتادی‌ان خوانده می‌شود. کائوچوی طبیعی از زنجیرهای طویلی

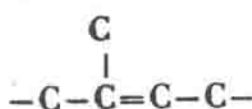
تشکیل شده است که هریك از بەهم پیوستن هـزارها مولکول واحد ساختمانـی بالا بەوجود آمده است .

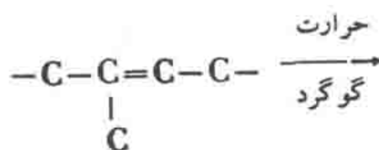


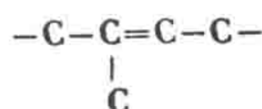
$$nCH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2 \longrightarrow (-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-)n$$

متیل بوتادیان (ایزوپرن)   کائوچو

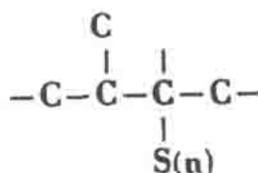
توجه داشته باشید که پولیمر بەدست‌آمده دارای پیوندهای دوگانه است. وقتی این پولیمر را با گوگرد حرارت می‌دهند ، زنجیرهای ماکرومولکول با استفاده از این پیوندهای دوگانەو بەکمك‌پیوندهای گوگردی بەیکدیگر متصل می‌شوندودرنتیجه کائوچوخاصیت کش‌سانی (لاستیك) بیشتری پیدا می‌کند . این‌نوع‌کائوچو(لاستیك) را کائوچوی ولکانیزه واین عمل راولکانیزاسیون (Vulcanization) می‌نامند .

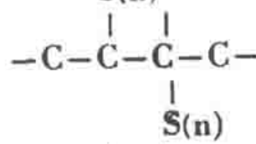


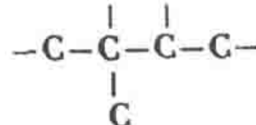




زنجیرهای ماکرومولکول درکائوچوی‌طبیعی

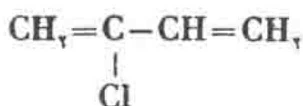




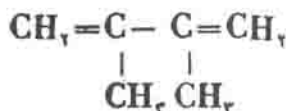


کائوچوی‌ولکانیزه

چندین نوع کائوچوی مصنوعی از پولیمریزاسیون منومرهایی چون ۱ ، ۳ – بوتادی‌ان $(CH_2=CH-CH=CH_2)$ ، ۲– کلرو –۱ ، ۳– بوتادی‌ان (کلروپرن) :



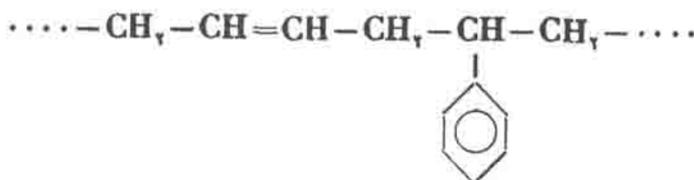
و ۲ ، ۳– دی‌متیل ۱ ، ۳– بوتادی‌ان:



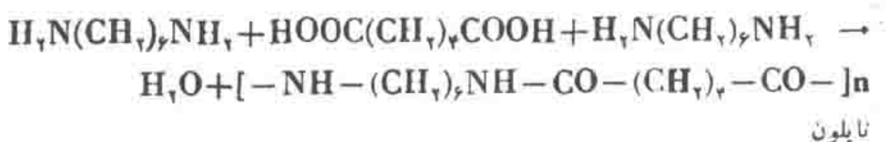
به تنهایی و یا مخلوط باهم به‌دست آمده است.

کوپولیمر (Copolymer) – اگر دو مونومر مختلف را باهم پولیمریزه کنند، پولیمر به‌دست آمده را کوپولیمر و این عمل را کوپولیمریزاسیون می‌نامند. ساختمان وخواص این مواد به‌نسبت مونومرها بستگی دارد. مثلاً بونا – اس (Buna – S) لاستیکی است که از کوپولیمریزاسیون ۱، ۳– بوتادی‌ان با استیرن یا وینیل‌بنزن $(C_6H_5-CH=CH_2)$ بـه دست آمده است.

قسمتی از ساختمان این کوپولیمر به‌صورت زیر نمایش داده می‌شود.



پولیمریزاسیون تراکمی (Condensation Polymerization) – اگر تعدادی مولکول مونومر با یکدیگر ترکیب شوند و مولکـولهای کوچکی مانندآب ، آمونیاك و غیره خارج سازند ، عمل را پولیمریزاسیون تراکمی می‌نامند . همان‌طوری‌که قبلاً دیدیم نشاسته و سلولز از پولیمریزاسیون تراکمی مولکولهای گلوکز با خارج کردن‌آب تشکیل شده‌اند.
به‌همین‌ترتیب ، پروتئین‌ها نتیجه پولیمریزاسیون تراکمی تعدادی مولکول آمینواسید با خارج شدن مولکولهای‌آب است. نایلون نیزمانند مواد پروتئینی‌یك پلی‌آمیداست و ازپولیمریزاسیون تـراکمی یـك دی‌آمین (هگـزامتیلن دی‌آمین) $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$ با یـك اسید دی‌کربوکسیلیك (اسیدآدی‌پیك) $HOOC-(CH_2)_4-COOH$ به‌دست می‌آید.



$$H_2N(CH_2)_6NH_2 + HOOC(CH_2)_4COOH + H_2N(CH_2)_6NH_2 \rightarrow H_2O + [-NH-(CH_2)_6NH-CO-(CH_2)_4-CO-]n$$

نایلون

همان‌طوری که نشان داده شده است ، نایلون یك کوپولیمر است زیرا ازکوپولیمریزاسیون تراکمی دومونومر به دست‌آمده است . داکرون نیز نوعی کوپولیمر است .

صنعت تقطیر زغال‌سنگ و کك سازی

ازآنجاکه نفت باارزش‌تر ازآن است که به عنوان سوخت مصرف شود، بشرمجدداً به‌فکر استفاده گسترده‌تر از زغال‌سنگ افتاده است.

زغال‌سنگ درطبیعت به اشکال مختلفی وجود داردکه در بسیاری از موارد به عنوان سوخت به مصرف می‌رسند و درموارد دیگر نیز برای تهیه زغال کك و گاز سوختنی یا فرآورده‌های قطران زغال سنگ مورد استعمال دارند . برای تهیه زغال کك بسر روی زغال سنگ عملیاتی انجام می‌دهندکه منجر به بالارفتن درصدکربن درآن می‌شود. به‌همین‌دلیل‌این اعمال‌را اصطلاحاً کربونیزاسیون (Carbonization) می گویند .

در این اعمال ، زغال‌سنگ استخراج شده را درکوره‌های مخصوصی‌دور از هوا به شدت حرارت می‌دهند. در این کوره‌ها مرتبا ازقسمت بالای کوره زغال‌سنگ وارد می‌شود و گازهای حاصل از عمل کربونیزاسیون از لوله‌هایی در نزدیکی دهانه‌کوره خارج می گردد.

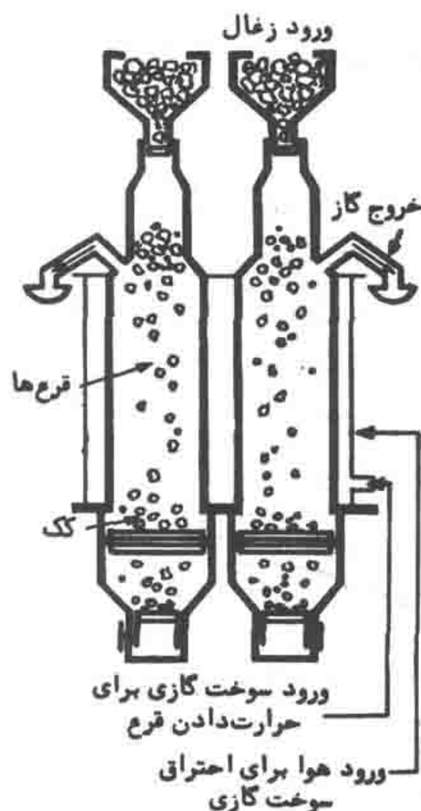
از مجرای خروجی پایین‌کوره نوعی زغال خارج می‌شودکه زغال کك (Coke) نام دارد .

چنان‌که می‌دانید از این نوع زغال برای استخراج سنگ معدن‌آهن درکوره‌بلند استفاده می کنند .

درکشور ما ، عمل‌کربونیزاسیون زغال سنگ در مجتمع ذوب‌آهن‌اصفهان انجام میگیرد.

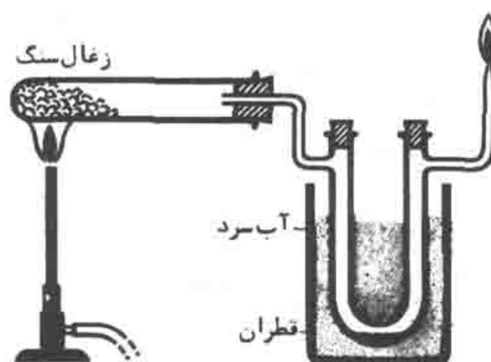
بخارات حاصل از کربونیزاسیون زغال‌سنگ شامل مواد گوناگونی است‌که برای جدا کردن و استفاده ازآنها ، ابتدا این بخارات را سرد و متراکم می کنند. تا قسمتهایی که در دمای معمولی مایع یاجامد است جدا شود . گاز باقیمانده را در آب وارد می کنند تا آمونیاك موجود درآن جدا شود . این‌گاز پس از طی کردن مراحل مختلف تصفیه و خشك‌کردن به‌عنوان سوخت استفاده می‌شود. در برخی کشورها به ویژه کشورهای اروپایی ، این گاز را به وسیله شبکه لوله کشی گازرسانی شهری به‌صورت گاز سوختنی منازل به مصرف می‌رسانند .

محلول آمونیاکی حاصل از عبوردادن‌گاز ازآب را به سولفات امونیم تبدیل کرده به عنوان‌کود شیمیایی به بازار عرضه می کنند .



مایع روغنی شکل حاصل که از سرد کردن ومتراکم نمودن بخارات باقی می‌ماند، قطران زغال‌سنگ (**Coal tar**) نام دارد. از تقطیر قطران زغال‌سنگ وانجام‌دادن برخی اعمال شیمیایی مواد گوناگونی از قبیل بنزن، تولوئن، گـزیلن، نفتالن، آنتراسن، فناغترن[1]، فنل، گزیلول و غیره به دست می‌آورند.

آزمایش تقطیر زغال‌سنگ ابـزار و مواد مورد نیاز. دستگاهی مطابق شکل، زغال سنگ،



---

۱ - **Phenanthrene** $C_{14}H_{10}$ ایزومر آنتراسن می‌باشد.

محلول نیترات سرب، سود، کاغذ تورنسل. در لوله آزمایش به ارتفاع تقریبی ۲ تا ۳ سانتی‌متر پودر نرم زغال‌سنگ بریزید، دستگاه را مطابق شکل نصب کنید و لوله را ابتدا به آرامی و سپس به شدت حرارت دهید. پس از اطمینان از خروج هوای درون لوله U، شعله‌کبریتی را با احتیاط به لوله خروج گاز نزدیك کنید. آیا گاز می‌سوزد؟ (برای اطمینان از خارج شدن هوای درون لوله U، می‌توانید کاغذی را به محلول نیترات سرب آغشته‌کرده به لوله خروج گاز نزدیك کنید. کاغذ سیاه رنگ می‌شود. چرا؟). مایع جمع شده در لولـه U را در لوله آزمایشی بریزید. آیا به دو لایه تقسیم می‌شود؟ چند قطره محلول سود غلیظ به آن اضافه کنیدو حرارت دهید. یك تکه کاغذ تورنسل مرطوب به دهانه لولـه نزدیك کنید. چه تغییر رنگی مشاهده می‌کنید؟ این تغییر رنگ معرف وجود چه نوع ماده‌ای در بخارات تـولید شده است؟ اگر میله شیشه‌ای آغشته به محلول غلیظ اسیدکلریدریك را به بخارات تولید شده نزدیك کنیم چه تغییری مشاهده می‌شود. در مجموع چه نوع فرآورده‌هایی از تقطیر زغال سنگ و هریك‌در کدام قسمت دستگاه به دست آمده است؟

صنعت قند

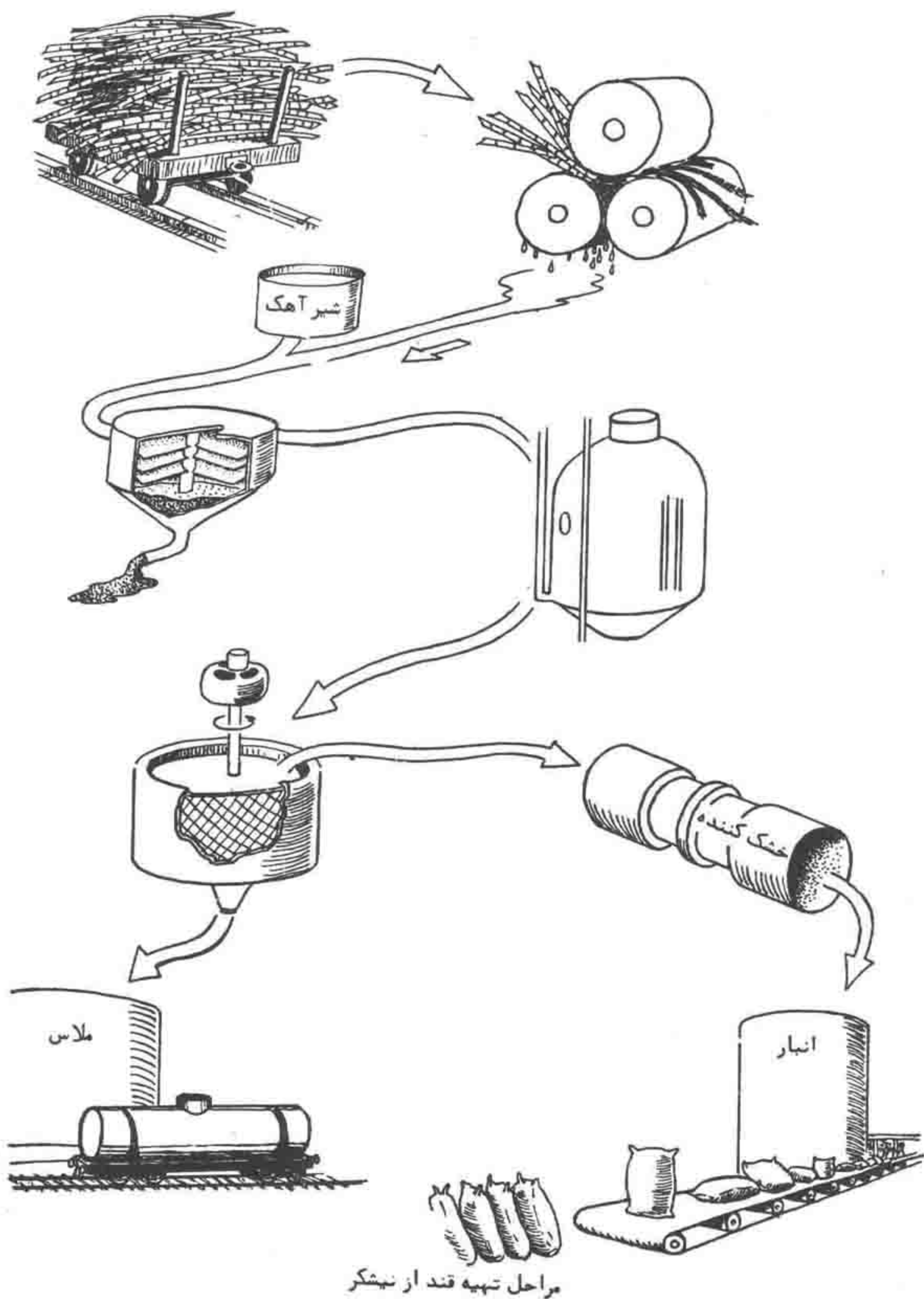
قند معمولی یاساکارزپرمصرف ترین ماده‌قندی درجهان‌است. مهمترین‌منابع این‌ماده قندی، چغندرقند ونیشکر می‌باشدکه تاحدود ۲۰ درصد قند دربردارد.

برای تهیه‌قند ازچغندریا نیشکر ابتد باید شیره محتوی ماده قندی را ازبافت‌گیاهی خارج کرد. درمورد قند چغندر، چغندررا پس ازشستشو، ابتدا رنده‌کرده به‌صورت خلال‌درمی‌آورند. خلالها را درآب داغ وارد می‌کنند تا پس ازپاره شدن جـدار سلولها، قند درآب حل شود. درمورد نیشکر نیز ساقه‌ها را بافشار ازلابلای غلطك هایی عبور می‌دهند تا شیره نیشکر ازآنها خارج شود.

شیره به‌دست‌آمده ازچغندر یانیشکربه‌علت‌دارابودن اسیدهای‌آلی، پروتئین‌ها وناخالصی‌های دیگر نمی‌تواند متبلورشود. برای جداکـردن این ناخالصی‌ها به شیره حاصـل، شیرآهك می‌زنند. اسیدهای‌آلی خنثی می‌شوند، پروتئین‌ها که درشیره به‌صورت‌کلوئیدی وجوددارد منعقد می‌شوند وتقریباً تمام ناخالصی‌های موجود درشیره غیرازمـواد رنگی ازآن جدا می‌شوند. در این‌شرایط ساکارز موجود درشیره به‌صورت سوکرات‌کلسیم محلول‌باقی می‌ماند.

پس ازجداکردن ناخالصی‌ها، ازداخل محلول‌گاز دی‌اکسیدکربن عبورمی‌دهند. کربنات‌کلسیم رسوب می‌کند وماده قندی مجدداً به‌صورت ساکارز درمی‌آیدکه درمحلول باقی‌می‌ماند.

پس ازجداکردن رسوب، شیره باقیمانده را تغلیظ می‌کنند تابلورهای شکر ته‌نشین شود. معمولا برای جلوگیری ازتجزیه شکر به‌وسیله حرارت، عمل تغلیظ را دردیگهای سربسته و در



مراحل تهیه قند از نیشکر

فشار کم انجام می‌دهند تا نیازی به‌دمای نسبتاً بالا نباشد.

شکری که به‌این‌ترتیب به‌دست می‌آید ناخالص ورنگی است. برای خالص کردن آن‌مجدداً شکر ناخالص را درآب حل کرده وپس ازعبوردادن ازروی یك ماده رنگبر (معمولا زغال‌چوب فعال شده یا زغال حیوانی)، مجدداً آب‌آهك اضافه می کنند. در اینجا نیز پس از جداکردن ناخالصی‌ها، ازداخل محلول گاز دی‌اکسیدکربن عبور می‌دهند ومحلول باقیمانده را تغلیظ و متبلورمی‌نمایند. برای رسیدن به‌شکر سفید ومرغوب ممکن است اعمال تصفیه وتبلور را حتی برای چند مرتبه تکرار کنند.

درهرعمل تبلور، چه درمرحله مقدماتی استخراج شکر ناخالص وچه درمرحله تصفیه، پس ازجداکردن بلورها، مایع نسبتاً غلیظ و قهوه‌ای رنگی برجای می‌ماند که درحدود ۵۰٪ قند دارد ولی به‌علت وجود ناخالصی‌ها، شکر آن متبلورنمی‌شود. این مایع ملاس نامیده می‌شود و اغلب به مصرف تهیه الکل می‌رسد.

تفاله چغندررا که پس از جداکردن شیره درمرحله اول باقی می‌ماند، به‌علت در برداشتن مواد پروتئینی معمولا به‌مصرف خوراك دام می‌رسانند. می‌دانید که در ایران، اضافه برگسترش روزافزون صنعت چغندر قند، نیشکر را نیز به‌مقیاس وسیعی درهفت‌تپه خوزستان تولید می کنند.

پرسش و تمرین

۱ــ می‌دانید که نفت خام محلولی ازئیدروکربن‌های گازی شکل وجامد درئیدروکربن‌های مایع است. اضافه براین مقداری‌آب ونمك درآن وجوددارد. باتوجه به‌نیروهای‌میان‌مولکولی، چگونگی حل شدن یا درهم‌آمیختن این مواد را دریکدیگر توضیح دهید.

۲ــ هرگاه ساختمان مولکولی ترکیبات نفتی از نوع قطبی یا یونی بود، آیا پیدایش ذخایر نفتی درلایه‌های زمین وبه‌وضع فعلی امکان داشت؟ دلیلی برای پاسخ خود بیاورید.

۳ــ به‌نظر شما چه نوع نیرویی، مولکولهای دراز پلاستیك پلی‌اتیلن یا P.V.C. را به یکدیگر ربط می‌دهد؟ آیا وجود چنین نیروهایی توجیه‌کننده پایین بودن دمای ذوب پلاستیك می‌باشد ؟

۴ــ امتیازکاربرد دوغاب‌گل را درحفرچاه نفت بیان کنید .

۵ــ چه تفاوت وچه‌شباهتی میان تقطیر نفت خام وتقطیر زغال سنگ وجوددارد؟

۶ــ تفاوت میان کراکینگ والکیلاسیون چیست؟ برای هریك، یك مثال بیاورید.

۷ــ چه روشهایی را معمولا برای بهسوزی بیشتر دربنزین به‌کارمی‌برند؟

۸ــ به‌نظر شما، چه عاملی در کراکینگ حرارتی باعث شکستن مولکولهای بزرگ می‌شود؟ باکاربردکاتالیزور چه تغییری درشرایط واکنش صورت می گیرد؟ چرا؟

۹ـ می‌دانیدکه هپتان نرمال یك سوخت نامناسب برای ماشین به‌شمار می‌رود.
دوراه برای تبدیل این‌ماده به مواد دیگر خوش‌سوزترکه عدداکتان بالاتری دارند پیشنهاد کنید .

۱۰ـ برای توصیف یکی ازخصوصیت‌های مهم نوعی بنزین سوپر گفته شده است که «عدداکتان‌آن برابر ۹۷ می‌باشد». منظورازاین عبارت چیست؟

۱۱ـ منظور ازپولیمرچیست؟ دوپولیمر طبیعی و دوپولیمر مصنوعی را نام ببرید. فرمول مونومر آنها را بنویسید.

۱۲ـ چه تفاوتی میان پولیمریزاسیون افزایشی وتراکمی وجوددارد؟ یك مثال بدون ذکر فرمول برای هریك ازاین دوواکنش بیان‌کنید.

۱۳ـ طرح یك‌آزمایش ساده برای تبدیل شکر سرخ به‌شکر سفید پیشنهادکنید.

۱۴ـ درکنارکارخانه قند، چه نوع‌کارخانه دیگری می‌توان دایر کردکه از فرآورده‌های فرعی این کارخانه تغذیه شود؟

ضمیمه

جدول تناوبی عناصر

عناصر واسطه

دورهٔ تناوب	I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII	چگونگی پرشدن اربیتالها
$n=1$	1 H 1.00																	2 He 4.00	1s
$n=2$	3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.8	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.0	10 Ne 20.2	2s2p
$n=3$	11 Na 23.0	12 Mg 24.3											13 Al 27.0	14 Si 28.1	15 P 31.0	16 S 32.1	17 Cl 35.5	18 Ar 39.9	3s3p
$n=4$	19 K 39.1	20 Ca 40.1	21 Sc 45.0	22 Ti 47.9	23 V 50.9	24 Cr 52.0	25 Mn 54.9	26 Fe 55.8	27 Co 58.9	28 Ni 58.7	29 Cu 63.5	30 Zn 65.4	31 Ga 69.7	32 Ge 72.6	33 As 74.9	34 Se 79.0	35 Br 79.9	36 Kr 83.8	4s3d4p
$n=5$	37 Rb 85.5	38 Sr 87.6	39 Y 88.9	40 Zr 91.2	41 Nb 92.9	42 Mo 95.9	43 Tc (99)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3	5s4d5p
$n=6$	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71 See × Below	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.9	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)	6s4f5d6p
$n=7$	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-103 See ×× Below	104 Ku 260	105 •														7s5f6d7p

$n=6$	×	57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (147)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0	4f
$n=7$	××	89 Ac (227)	90 Th (232.0)	91 Pa (231)	92 U 238.0	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (249)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 No (253)	103 Lr (257)	5f

جدول طول برخی پیوند های شیمیایی

نوع پیوند (ترکیب)	طول پیوند A°	نوع پیوند (ترکیب)	طول پیوند A°
C—H (آلکانها)	۱/۰۷	C≡C (الکینها)	۱/۲۰
N—H (آمینها)	۱/۰۰	C—F (فلوئوروآلکانها)	۱/۳۱
O—H (الکلها)	۰/۹۶	C—Cl (کلروآلکانها)	۱/۷۶
S—H (تیولها)	۱/۳۴	C—Br (برموآلکانها)	۱/۹۴
C—N (آمینها)	۱/۴۷	C—I (یدوآلکانها)	۲/۱۴
C—O (الکلها)	۱/۴۳	C=O (ستنها)	۱/۲۲
C—C (آلکانها)	۱/۵۴	C≡N (نیتریلها)	۱/۱۶
C=C (الکنها)	۱/۳۴	C=C بنزن	۱/۳۹

جدول انرژی برخی پیوندهای شیمیایی

نوع پیوند	انرژی پیوند کیلوکالری بر مول	نوع پیوند	انرژی پیوند کیلوکالری بر مول	نوع پیوند	انرژی پیوند کیلوکالری بر مول
H—H	۱۰۴	F—F	۳۷	N=O	۱۴۵
O=O	۱۱۹	Cl—Cl	۵۸	C—S	۶۵
C—H	۹۸	Br—Br	۴۶	C—N	۷۳
O—H	۱۱۰	I—I	۳۶	C=N	۱۴۷
N—H	۹۳	H—F	۱۳۴/۵	C≡N	۲۱۲/۵
C—C	۸۳	H—Cl	۱۰۳	C=O (منوکسیدکربن)	۲۵۶
C=C	۱۴۶	H—Br	۷۸/۵	C=O (دی‌اکسیدکربن)	۱۹۲
C≡C	۲۰۰	H—I	۷۱/۵	C=O (فرمالدئید)	۱۶۶
C—O	۸۵/۵	C—F	۱۱۶	C=O (سایرآلدئیدها)	۱۷۶
S—H	۸۲	C—Cl	۸۱	C=O (ستنها)	۱۷۹
P—H	۷۶	C—Br	۶۸	N—F	۶۵
N—N	۳۹	C—I	۵۱	N—Cl	۴۶
O—O	۳۵	N—O	۵۳	O—Cl	۵۲
S—S	۵۴				

جدول انرژیهای یونیزاسیون متوالی بیست عنصر اول جدول تناوبی

(کیلو کالری بر مول K Cal / mole)

عدد اتمی	علامت شیمیایی	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6	E_7	E_8	E_9	E_{10}	E_{11}	E_{12}	E_{13}	E_{14}	E_{15}	E_{16}	E_{17}	E_{18}	E_{19}	E_{20}	آرایش الکترونی عنصر
۱	H	۳۱۴																				$1S^1$
۲	He	۵۶۷	۱۲۵۴																			$1S^2$
۳	Li	۱۲۵	۱۷۴۳	۲۸۲۲																		$1S^2 2S^1$
۴	Be	۲۱۴	۴۲۰	۳۵۵۰	۵۰۲۰																	$1S^2 2S^2$
۵	B	۱۹۱	۵۷۹	۸۷۴	۵۹۸۲	۷۸۴۵																$1S^2 2S^2 2P^1$
۶	C	۲۶۱	۵۶۳	۱۱۰۵	۱۴۷۸	۹۰۴۲	۱۱۲۹۷															$1S^2 2S^2 2P^2$
۷	N	۳۳۴	۶۸۳	۱۰۹۳	۱۷۸۷	۲۲۵۵	۱۲۷۲۹	۱۵۳۸۱														$1S^2 2S^2 2P^3$
۸	O	۳۱۴	۸۰۹	۱۲۶۶	۱۷۸۵	۲۶۲۷	۳۱۸۵	۱۷۰۴۸	۲۰۰۹۴													$1S^2 2S^2 2P^4$
۹	F	۴۰۱	۸۰۵	۱۴۴۶	۲۰۰۹	۲۶۳۳	۳۶۲۳	۴۲۷۱	۲۱۹۹۷	۲۵۴۳۷												$1S^2 2S^2 2P^5$
۱۰	Ne	۴۹۸	۹۴۳	۱۴۶۲	۲۲۳۹	۲۹۱۰	۳۶۴۱	۴۷۸۰	۵۵۱۴	۲۷۵۷۵	۳۱۴۱۰											$1S^2 2S^2 2P^6$
۱۱	Na	۱۱۸	۱۰۹۱	۱۶۵۱	۲۲۸۱	۳۱۹۲	۳۹۶۹	۴۸۰۸	۶۰۹۲	۶۹۱۳	۳۳۷۸۵	۳۸۰۱۷										$1S^2 2S^2 2P^6 3S^1$
۱۲	Mg	۱۷۵	۳۴۶	۱۸۴۷	۲۵۱۸	۳۲۵۶	۴۳۰۱	۵۱۸۶	۶۱۳۲	۷۵۶۱	۸۴۷۵	۴۰۶۱۰	۴۵۲۵۸									$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2$
۱۳	Al	۱۳۶	۴۳۴	۶۵۵	۲۷۶۵	۳۵۴۴	۴۳۹۱	۵۵۶۷	۶۵۵۸	۷۶۱۴	۹۱۷۸	۱۰۱۹۳	۴۸۱۰۱	۵۳۱۳۰								$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^1$
۱۴	Si	۱۸۷	۳۷۶	۷۷۳	۱۰۴۰	۳۸۴۴	۴۷۲۷	۵۶۷۳	۶۹۶۴	۸۰۹۴	۹۲۴۷	۱۰۹۷۷	۱۲۰۷۲	۵۶۱۹۷	۶۱۶۳۹							$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^2$
۱۵	P	۲۴۰	۴۵۴	۶۹۶	۱۱۸۵	۱۴۹۹	۵۰۷۳	۶۰۶۵	۷۱۲۶	۸۵۵۵	۹۷۷۷	۱۱۰۴۶	۱۲۹۵۶	۱۴۱۰۸	۶۴۹۵۸	۷۰۷۸۷						$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^3$
۱۶	S	۲۳۸	۵۳۷	۸۰۲	۱۰۹۱	۱۶۷۶	۲۰۲۹	۶۴۵۷	۷۵۶۴	۸۷۴۰	۱۰۳۰۸	۱۱۶۲۲	۱۳۰۲۰	۱۵۰۲۶	۱۶۳۰۶	۷۴۳۴۱	۸۰۵۷۲					$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^4$
۱۷	Cl	۲۹۷	۵۴۹	۹۱۳	۱۲۳۱	۱۵۶۳	۲۲۳۷	۲۶۲۹	۸۰۲۵	۹۲۲۴	۱۰۴۹۲	۱۲۱۹۹	۱۳۶۲۸	۱۵۱۲۷	۱۷۲۷۲	۱۸۶۵۶	۸۴۳۵۳	۹۰۹۹۴				$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^5$
۱۸	Ar	۳۶۳	۶۳۶	۹۳۹	۱۳۷۹	۱۷۳۰	۲۰۹۸	۲۸۵۹	۳۲۹۸	۹۷۳۱	۱۱۰۲۳	۱۲۴۰۶	۱۴۲۵۱	۱۵۸۱۹	۱۷۴۱۰	۱۹۶۹۳	۲۱۱۶۹	۹۵۰۰۷	۱۰۲۰۶۴			$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6$
۱۹	K	۹۹	۷۲۹	۱۰۵۴	۱۴۰۴	۱۹۰۵	۲۳۰۶	۲۶۹۸	۳۵۵۱	۴۰۳۶	۱۱۵۹۹	۱۳۰۰۶	۱۴۵۰۵	۱۶۴۶۵	۱۸۱۴۸	۱۹۸۵۵	۲۲۳۲۲	۲۳۸۴۴	۱۰۶۳۰۷	۱۱۳۷۵۵		$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 4S^1$
۲۰	Ca	۱۴۱	۲۷۲	۱۱۱۴	۱۵۴۷	۱۹۴۶	۲۴۹۰	۲۹۲۹	۳۳۹۰	۴۳۳۵	۴۸۶۶	۱۳۶۲۸	۱۵۱۲۷	۱۶۷۴۲	۱۸۸۱۷	۲۰۶۳۹	۲۲۴۶۰	۲۵۰۶۶	۲۶۶۸۰	۱۱۸۳۷۵	۱۲۶۱۱۵	$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 4S^2$

جدول الکترو نگاتیوی عناصر

H 2.1

Li 1.0, Be 1.5, B 2.0, C 2.5, N 3.0, O 3.5, F 4.0

Na 0.9, Mg 1.2, Al 1.5, Si 1.8, P 2.1, S 2.5, Cl 3.0

K 0.8, Ca 1.0, Sc 1.3, Ti 1.6, V 1.6, Cr 1.6, Mn 1.5, Fe 1.8, Co 1.8, Ni 1.8, Cu 1.9, Zn 1.6, Ga 1.6, Ge 1.8, As 2.0, Se 2.4, Br 2.8

Rb 0.8, Sr 1.0, Y 1.2, Zr 1.4, Nb 1.6, Mo 1.8, Tc 1.9, Ru 2.2, Rh 2.2, Pd 2.2, Ag 1.9, Cd 1.7, In 1.7, Sn 1.8, Sb 1.9, Te 2.1, I 2.5

Cs 0.7, Ba 0.9, La 1.1, Hf 1.3, Ta 1.5, W 1.7, Re 1.9, Os 2.2, Ir 2.2, Pt 2.2, Au 2.4, Hg 1.9, Tl 1.8, Pb 1.8, Bi 1.9, Po 2.0, At 2.2

Fr 0.7, Ra 0.9, Ac 1.1

جدول علامات اختصاری و اوزان اتمی تقریبی عناصر به ترتیب اعداد اتمی

عدد اتمی	نام عنصر	علامت عنصر	وزن اتمی	عدد اتمی	نام عنصر	علامت عنصر	وزن اتمی
۱	ئیدروژن	H	۱	۲۹	مس	Cu	۶۳/۵
۲	هلیم	He	۴	۳۰	روی	Zn	۶۵
۳	لیتیم	Li	۷	۳۱	گالیم	Ga	۶۹/۵
۴	بریلیم	Be	۹	۳۲	ژرمانیم	Ge	۷۲/۵
۵	بر	B	۱۱	۳۳	ارسنیك	As	۷۵
۶	کربن	C	۱۲	۳۴	سلنیم	Se	۷۹
۷	نیتروژن	N	۱۴	۳۵	برم	Br	۸۰
۸	اکسیژن	O	۱۶	۳۶	کریپتون	Kr	۸۳/۵
۹	فلوئور	F	۱۹	۳۷	روبیدیم	Rb	۸۵/۵
۱۰	نئون	Ne	۲۰	۳۸	استرنسیم	Sr	۸۷/۵
۱۱	سدیم	Na	۲۳	۳۹	ایتریم	Y	۸۹
۱۲	منیزیم	Mg	۲۴	۴۰	زیرکونیم	Zr	۹۱
۱۳	آلومینیم	Al	۲۷	۴۱	نیوبیم	Nb	۹۳
۱۴	سیلیسیم	Si	۲۸	۴۲	مولیبدن	Mo	۹۶
۱۵	فسفر	P	۳۱	۴۳	تکنسیم	Tc	۹۹*
۱۶	گوگرد	S	۳۲	۴۴	روتنیم	Ru	۱۰۱
۱۷	کلر	Cl	۳۵/۵	۴۵	رودیم	Rh	۱۰۳
۱۸	آرگن	Ar	۴۰	۴۶	پالادیم	Pd	۱۰۶/۵
۱۹	پتاسیم	K	۳۹	۴۷	نقره	Ag	۱۰۸
۲۰	کلسیم	Ca	۴۰	۴۸	کادمیم	Cd	۱۱۲/۵
۲۱	اسکاندیم	Sc	۴۵	۴۹	اندیم	In	۱۱۴/۵
۲۲	تیتانیم	Ti	۴۷	۵۰	قلع	Sn	۱۱۸/۵
۲۳	وانادیم	V	۵۱	۵۱	انتیموان	Sb	۱۲۱/۵
۲۴	کروم	Cr	۵۲	۵۲	تلور	Te	۱۲۷/۵
۲۵	منگنز	Mn	۵۵	۵۳	ید	I	۱۲۷
۲۶	آهن	Fe	۵۶	۵۴	گزنون	Xe	۱۳۱
۲۷	کبالت	Co	۵۹	۵۵	سزیم	Cs	۱۳۳
۲۸	نیکل	Ni	۵۸/۵	۵۶	باریم	Ba	۱۳۷

جدول علامات اختصاری واوزان اتمی تقریبی عناصر به‌ترتیب اعداد اتمی

عدد اتمی	نام عنصر	علامت عنصر	وزن اتمی	عدد اتمی	نام عنصر	علامت عنصر	وزن اتمی
۵۷	لانتانم	La	۱۳۹	۸۱	تالیم	Tl	۲۰۴
۵۸	سریم	Ce	۱۴۰	۸۲	سرب	Pb	۲۰۷
۵۹	پراسئودیمیم	Pr	۱۴۱	۸۳	بیسموت	Bi	۲۰۹
۶۰	نئودیمیم	Nd	۱۴۴	۸۴	پولونیم	Po	۲۱۰
۶۱	پرومتیم	Pm	۱۴۷	۸۵	استاتین	At	۲۱۰*
۶۲	ساماریم	Sm	۱۵۰/۵	۸۶	رادون	Rn	۲۲۲*
۶۳	اروپیم	Eu	۱۵۲	۸۷	فرانسیم	Fr	۲۲۳*
۶۴	گادولینیم	Gd	۱۵۷	۸۸	رادیم	Ra	۲۲۶*
۶۵	تربیم	Tb	۱۵۹	۸۹	آکتینیم	Ac	۲۲۷*
۶۶	دیسپروزیم	Dy	۱۶۲/۵	۹۰	توریم	Th	۲۳۲
۶۷	هولمیم	Ho	۱۶۵	۹۱	پروتاکتینیم	Pa	۲۳۱*
۶۸	اربیم	Er	۱۶۷	۹۲	اورانیم	U	۲۳۸
۶۹	تولیم	Tm	۱۶۹	۹۳	نپتونیم	Np	۲۳۷*
۷۰	ایتربیم	Yb	۱۷۳	۹۴	پلوتونیم	Pu	۲۴۲*
۷۱	لوتسیم	Lu	۱۷۵	۹۵	امریسیم	Am	۲۴۳*
۷۲	هافنیم	Hf	۱۷۸/۵	۹۶	کوریم	Cm	۲۴۷*
۷۳	تانتال	Ta	۱۸۱	۹۷	برکلیم	Bk	۲۴۹*
۷۴	تنگستن	W	۱۸۴	۹۸	کالیفورنیم	Cf	۲۵۱*
۷۵	رنیم	Re	۱۸۶	۹۹	اینشتینیم	Es	۲۵۴*
۷۶	اسمیم	Os	۱۹۰	۱۰۰	فرمیم	Fm	۲۵۳*
۷۷	ایریدیم	Ir	۱۹۲	۱۰۱	مندلویم	Md	۲۵۶*
۷۸	پلاتین	Pt	۱۹۵	۱۰۲	نوبلیم	No	۲۵۴*
۷۹	طلا	Au	۱۹۷	۱۰۳	لاورانسیم	Lw	۲۵۷*
۸۰	جیوه	Hg	۲۰۰/۵	۱۰۴	کورچاتوویم	Ku	۲۶۴*

اوزان اتمی عناصری که به علامت * مشخص شده مربوط به فراوانترین یا باثبات‌ترین ایزوتوپهای آن عنصر است .

جدول پتانسیل اکسیداسیون استاندارد برخی نیمه واکنشها

(سری الکتروشیمیایی عناصر)

	احیا کننده → اکسید کننده	E° (ولت)	
احیاکننده‌ی	$Li \longrightarrow e^- + Li^+$	+۳/۰۴	اکسید کننده‌ی
بسیار قوی	$K \longrightarrow e^- + K^+$	+۲/۹۳	بسیار ضعیف
	$Ca \longrightarrow 2e^- + Ca^{2+}$	+۲/۸۷	
	$Na \longrightarrow e^- + Na^+$	+۲/۷۱	
	$Mg \longrightarrow 2e^- + Mg^{2+}$	+۲/۳۴	
	$Al \longrightarrow 3e^- + Al^{3+}$	+۱/۶۶	
	$Mn \longrightarrow 2e^- + Mn^{2+}$	+۱/۱۸	
	$Zn \longrightarrow 2e^- + Zn^{2+}$	+۰/۷۶	
	$Cr \longrightarrow 3e^- + Cr^{3+}$	+۰/۷۴	
	$Fe \longrightarrow 2e^- + Fe^{2+}$	+۰/۴۴	
	$Co \longrightarrow 2e^- + Co^{2+}$	+۰/۲۸	
	$Ni \longrightarrow 2e^- + Ni^{2+}$	+۰/۲۵	
	$Sn \longrightarrow 2e^- + Sn^{2+}$	+۰/۱۴	
	$Pb \longrightarrow 2e^- + Pb^{2+}$	+۰/۱۳	
	$H_2 \longrightarrow 2e^- + 2H^+$	۰۰/۰۰	
	$Sn^{2+} \longrightarrow 2e^- + Sn^{4+}$	−۰/۱۵	
	$Cu \longrightarrow 2e^- + Cu^{2+}$	−۰/۳۴	
	$2I^- \longrightarrow 2e^- + I_2$	−۰/۵۳	
	$Fe^{2+} \longrightarrow e^- + Fe^{3+}$	−۰/۷۷	
	$Ag \longrightarrow e^- + Ag^+$	−۰/۸۰	
	$Hg \longrightarrow 2e^- + Hg^{2+}$	−۰/۸۵	
	$2Br^- \longrightarrow 2e^- + Br_2$	−۱/۰۶	
	$2Cl^- \longrightarrow 2e^- + Cl_2$	−۱/۳۶	
احیا کننده‌ی	$Au \longrightarrow 3e^- + Au^{3+}$	−۱/۵۰	اکسید کننده‌ی
بسیارضعیف	$2F^- \longrightarrow 2e^- + F_2$	−۲/۸۷	بسیار قوی

یادآوری ــ غلظت محلولها یک مولار، دما $25°C$ و فشار برای گازها یک آتمسفر است .

مآخذ

در تألیف این کتاب اضافه برتوجه به تئوریهای آمـوزشی وهدفهای رفتاری از برخـی نظریات، مفاهیم، آزمایشها، تمرینها وشکلهای کتابهای زیراستفاده شده است:

۱ـ Investigating Chemistry: Davies, Denial, Locke, Reay
1973, Heinemann Educational Books

۲ـ Chemistry: Garrett, Richardson, Montague
1966, Ginn and Company.

۳ـ طرح آموزش شیمی:

Chemistry An Investigative Approach: Cotton, Darlington, Lynch
1973, Houghton Mifflin Co

۴ـ Chemistry An Investigative Approach: Cotton, Lynch
1968, Houghton Mifflin Co.

۵ـ کتابهای طرح آموزش شیمی نافیلد :

Nuffield Chemistry Project:
1971, Longman and Penguin

۶ـ Foundations of Chemistry: Toom, Ellis, Brodkin.
1968, Holt, Ringhart and Win Ston Inc.

۷ـ طرح آموزش شیمی:

Chemistry: Experiments and Principles: O'Connor,
Davis Haenisch, MacNab, McCleuan
1968, Raytheon Education Co.

۸ـ طرح آموزش شیمی:

Chemistry An Experimental Science:
Chem Study (Chemical Educational Material Study):
Freeman and Company.

این کتاب توسط احمد خواجه نصیر طوسی بەزبان فارسی برگردانده شده که «شیمی علم آزمایشی» نام‌گرفته است وازانتشارات فرانکلین‌می‌باشد. ازمفاهیم این کتاب وکتاب آزمایشگاه

آن نیز برای تألیف کتاب «شیمی دانشسرای راهنمایی» که توسط احمد خواجه نصیر طوسی تألیف شده، استفاده شده است. این کتاب نیز ازانتشارات فرانکلین است.

۹– Chemistry: Choppin, Jaff, Summerlin, Jackson
1970 Silver Burdett Company

۱۰– Modern Chemistry: Metcalfe, Williams, Castka
1970 Holt Rinehart and Winston Inc.

این کتاب تحت نام «شیمی مدرن» توسط احمد رضا قلی‌زاده به‌فارسی بر گردانده شده و توسط انتشارات امیر کبیر منتشر شده است.

۱۱– طرح آموزش شیمی:

Chemistry, Experimental Foundations: Parry, Steiner, Tellefsen, Diets.
1970, Prentice Hall Inc.

۱۲– New UNESCO Source Book for Science Teaching
1973, UNESCO

۱۳– طرح آموزش شیمی:

(C.B.A.) Chemical Systems:
Chemical Bond Approach
1964, McGraw – Hill Book Company

۱۴– Chemistry Magic: Swezey, 1957, Nicolas Kaye Ltd.

۱۵– Chemistry For Changing Times: J. W. Hill
1975, Burgess Publishing Company

۱۶– Chemistry, A Conceptual Approach: Mortimer

۱۷– برخی انتشارات شرکت ملی نفت ایران

۱۸– برخی انتشارات سازمان ملی حفاظت محیط زیست.

۱۹– برخی انتشارات ذوب‌آهن اصفهان.

۲۰– Organic Chemistry Methane to Macromolecules
Roberts, Stewart, Caserio
1971 W.A. Benjamin Inc.

۲۱– Basic Principles of Organic Chemistry
Roberts, Caserio
1965 Benjamin Inc.

۲۲– Modern Organic Chemistry

Norman Waddington
1972 Mills & Boon Ltd

۲۳– Organic Chemistry
Morrison and Boyd
1966, Allyn and Bacon Inc

۲۴– Theoritical Principles of Organic Chemistry
O. Reutov
1970 Mir Publishers Moscow

۲۵– Organic Chemistry Stokes
1972 Edward Arnold

۲۶– کتاب شیمی سال دهم اتحاد جماهیرشوروی

۲۷– کتاب شیمی برای سال ششم طبیعی وریاضی نظام آموزشی قدیم

۲۸– طرح آموزش شیمی .IAC :

Interdisciplinary Approaches to Chemistry
– Reactions and Reason, an Interoductory Module
– Diversity and Periodicity, an Inorganic Module
– Form and Function, an Organic Module

۲۹– Deductive Organic Chemistry Conrow, Mc Donald
1966 Addison Wesley Co. Inc.

۳۰– Chemistry Facts, Patterns & Principles
Kneen, Rogers, Simpson
1972 Addison Wesley Publishers Ltd.

۳۱– A Guide to Understanding Basic Organic Reactions
Whitfield 1966 Longmans

۳۲– Organic Chemistry Gram & Hammond
1964 Mc Graw – Hill Book Co. Inc.

۳۳– «Petroleum» Chemistry Background Books, Nuffield
Foundation by Longman, Penguin Books

۳۴– Industrial Chemistry Riegels'
1968 Reinhold Publishing Corporation

۳۵– Chemistry to – day OECD New Thinking in School
Science 1964
OECD Publications 2,rue Andre Pascal

Paris XVI No 15,333

۳۶ـ Lehrbuch der Chemie für Gymnasien
Henniger – Frank
1967 Einbandausgabe

۳۷ـ Industrial Chemistry Thomas & Farago
1973, Heinemann Eductional Books

۳۸ـ Organic Reactions Stark
1970 Pergamon Press Ltd.

۳۹ـ The Oil Venture
1971 Shell International Petroleum Co. Ltd.

۴۰ـ انتشارات دانشگاه آزاد لندن :

(The Open University Press)

